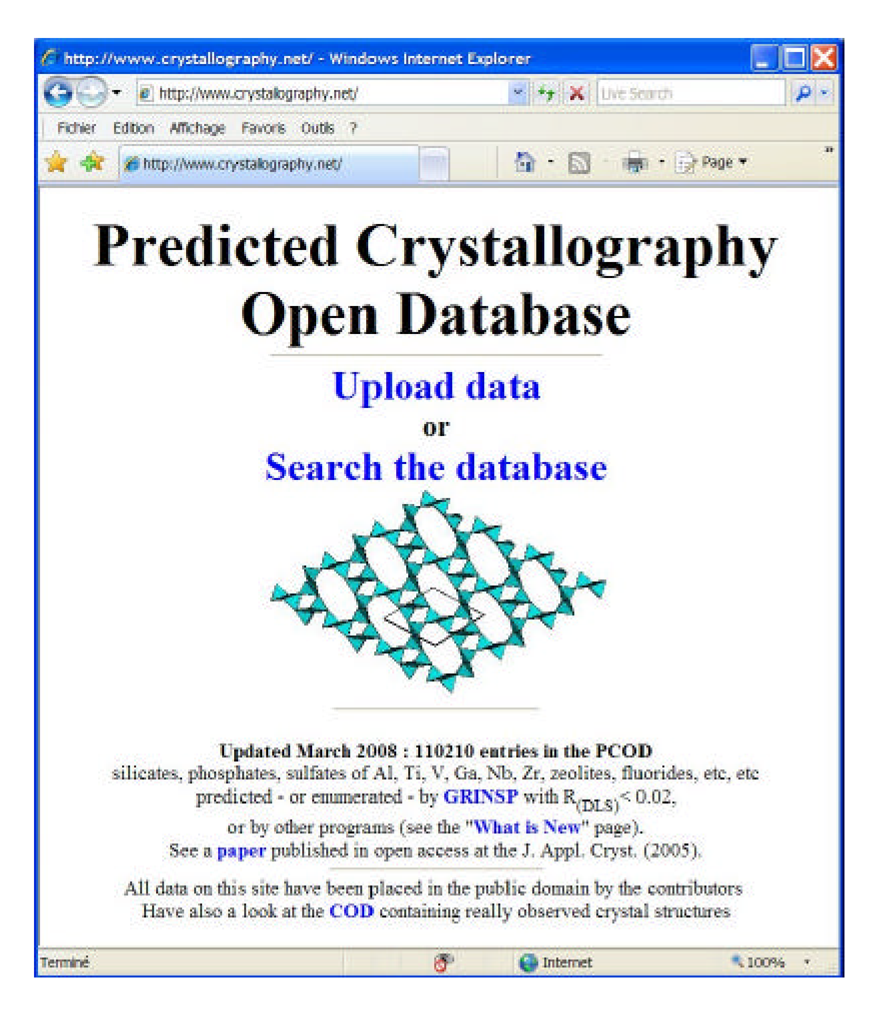
Armel Le Bail
DR2 - Matricule QAF51892 - Section 15
Laboratoire des Oxydes et Fluorures - CNRS UMR 6010
Université du Maine, Faculté des Sciences
Avenue Olivier Messiaen
72085 LE MANS Cedex 9
☎ (33) 02 43 83 33 47
Fax (33) 02 43 83 35 06
E-mail armel.le_bail@univ-lemans.fr

Septembre 2008

RAPPORT D'ACTIVITE

¾ ¾ ¾ ¾ ¾ ¾

NOTICE DE TITRES ET TRAVAUX



Page Web d'accès à PCOD et P2D2 (Predicted Powder Diffraction Database) proposant >110000 composés virtuels inorganiques pour identifications et prospectives.

Index

Introduction

La liste des publications (voir aussi une liste réduite en annexe du rapport, page 36) témoigne de la diversité des sujets abordés. En tête avec 755 citations, l'article de référence de la « méthode Le Bail » (extraction des facteurs de structure d'un diagramme de poudre par itération de la formule de décomposition de Rietveld), et ensuite un article de caractérisation microstructurale (cité en général parce que présentant une des premières approches de modélisation de l'élargissement anisotrope des réflections dans la méthode de Rietveld), puis apparaissent principalement des articles concernant des caractérisations structurales de familles de phosphates en collaboration avec une équipe espagnole (P. Amoros, D. Beltran-Porter), puis de fluorures, d'autres caractérisations microstructurales (tailles de grains, distorsions de réseau), des caractérisations (EXAFS, diffraction de neutrons) et modélisations d'amorphes (verres fluorés ou silicatés).

Cet article cité 755 fois se place largement en tête, sur ce plan des citations, de tous les articles scientifiques jamais publiés à l'Université du Maine depuis son origine. Son nombre de citations annuel continue d'ailleurs à augmenter, il dépasse maintenant 70. C'est donc seulement après une quinzaine d'années que se révèle un intérêt croissant pour cet algorithme d'extraction des intensités d'un diagramme de diffraction de poudre. Certaines innovations ne sont intégrées que très lentement par les communautés scientifiques, cela peut aussi dépendre des progrès dans d'autres disciplines (en l'occurence, des algorithmes très demandeurs en temps de calcul ne peuvent guère être utiles tant que les calculateurs ne progressent pas suffisamment en rapidité, ou bien tant que des logiciels faciles à mettre en oeuvre ne sont pas proposés aux non-spécialistes). Dans la liste des algorithmes proposés récemment (1999-2008), et qui pourraient avoir des chances d'être adoptés largement, la méthode Monte Carlo a été appliquée à la solution de structure (programme ESPOIR), à l'indexation des diagrammes de diffraction de poudre (programme McMaille), et à la prédiction des structures cristallines inorganiques (GRINSP). Bien sûr, si vous attendez encore quinze ans pour vérifier dans le Web of Science que ces articles correspondent vraiment à des innovations, ma carrière risque d'en souffrir... Au moins, des invitations à donner des conférences semblent témoigner de l'intérêt de ces développements. Ces logiciels gagnent à fonctionner en mode parallèle, et devraient donc bénéficier de l'augmentation de puissance associée aux nouveaux processeurs multicoeur. McMaille et GRINSP sont déjà adaptés.

En matière d'information scientifique et technique, j'ai toujours pensé que la moindre des choses, pour un expert rémunéré sur fonds publics, était de rendre accessible matériellement et publiquement la somme des connaissances accumulées. Internet offre cette possibilité au moindre coût. Je suis le webmestre d'un site (http://www.cristal.org/ ou bien http://sdpd.univ-lemans.fr/) actualisé régulièrement depuis 1995. Ce site très connu des cristallographes accueille plus de 400 visiteurs et délivre plus de 4000 fichiers par jour, en moyenne.

Participer à la formation des thésards dans un laboratoire à très faible flux d'entrants, parce que dans une petite université de province, pose quelques problèmes, surtout lorsque les sujets proposés touchent à la chimie théorique ou aux algorithmes. Nombreuses sont mes publications co-signées par des thésards (voir page 28 et suivantes), mais mon action la plus significative en matière de formation a été la mise en place d'un enseignement à distance (EAD) sous la forme d'un D.U. (Diplôme d'Université) de 3ème cycle, ouvert à l'étranger (en langue anglaise) dans la période 1999 - 2006. La liste des étudiants qui se sont inscrits au D.U. SDPD (Structure Determination by Powder Diffractometry) s'élève à une cinquantaine. Bien que prévu pour une durée de 3 mois de cours, cet EAD asynchrone (chaque étudiant avançait à son propre rythme, l'inscription était ouverte toute l'année) s'étalait plutôt entre 6 mois et 2 ans, selon la disponibilité et les motivations de l'étudiant. En arrière plan de ce cours j'ai créé (1998), avec Lachlan Cranswick, et j'anime la liste de discussion scientifique SDPD (>650 inscrits).

La publicité comparative est supposée permettre le meilleur choix au consommateur. Les problèmes scientifiques se résolvent parfois au moyen de différentes méthodes qu'il peut être avantageux de comparer, cela se pratique avec des "Round-Robins" offrant des problèmes spécifiques à résoudre de façon concurentielle. Je suis à l'origine, avec Lachlan Cranswick, des SDPDRR-1 (1998), SDPDRR-2 (2002) et SDPDRR-3 (2008) (Structure Determination by Powder Diffractometry Round-Robin) qui ont pu démontrer à quel point une détermination de structure sur poudre reste encore loin du domaine de la routine. Le SMRR (Search-Match Round-Robin) organisé fin 2002 a permis une comparaison des logiciels modernes (malheureusement tous commerciaux) d'identification de phase d'après un diagramme de poudre. Les UPPWs (Unindexed Powder Pattern of the Week, en 2003/2004) ont permis de comparer les logiciels d'indexation de diagrammes de diffraction poudre, incluant McMaille, les résultats sont publiés dans Z. Kristallographie. Enfin, les résultats du SSRR (Size-Strain Round-Robin organisé par Davor Balzar et la Commision on Powder Diffraction de l'IUCr) ont été publiés fin 2004 (article co-signé, déjà cité 33 fois).

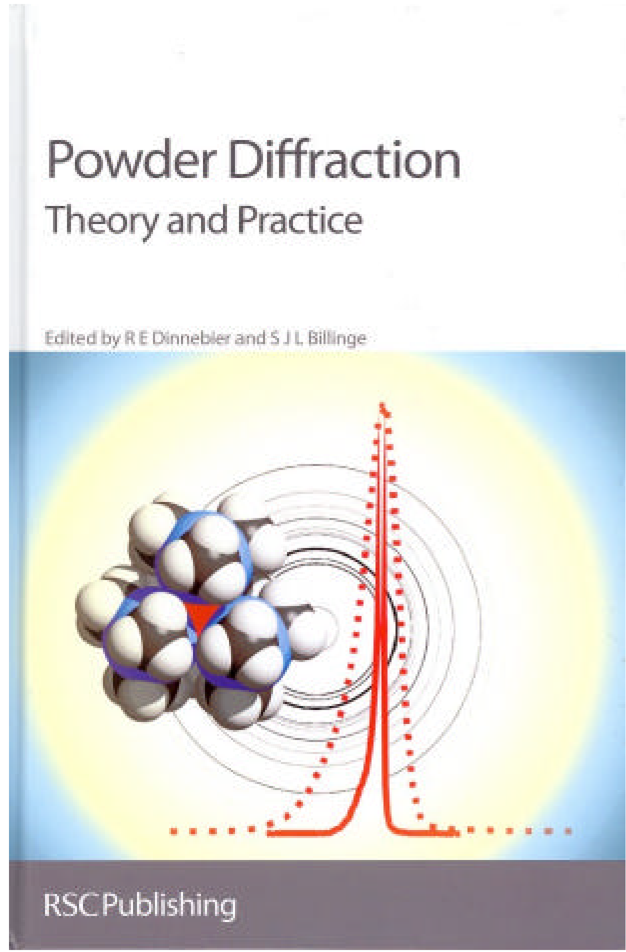
Créée en 2003, la COD (Crystallography Open Database) progresse. Dotée d'un comité consultatif international d'une dizaine de personnes, elle s'est fixé pour objectif de mettre gratuitement à disposition du public les coordonnées atomiques des structures cristallines de moyenne dimension (hormis les protéines ou acides nucléiques déjà en accès ouvert), sans distinction de genre (inorganique, minéral, métallique, organométallique, organique). Le site internet (http://www.crystallography.net/) géographiquement localisé dans mon bureau jusqu'à fin 2007, et maintenant transféré à Vilnius (Lithuanie), propose ~70000 entrées sous forme de fichiers CIF, dont ~10000 proviennent de l'AMCSD (American Mineralogist Crystal Structure Database), le reste provient de la copie des coordonnées atomiques dans les journaux et de donations de laboratoires (CRISMAT, IPCM, LdOF, etc) ou d'individus. La COD est construite au moyen de logiciels gratuits du domaine public (serveur APACHE, logiciel de base de données MySQL, language PHP) et peut être installée sans frais (en intranet ou internet) par les laboratoires qui souhaiteraient réaliser leur propre base de données de structures cristallines. Une pétition a été organisée en Mai 2005, en faveur de l'ouverture des données à un libre accès. Plus de 1700 signatures ont été obtenues, dont celle d'un prix Nobel (http://www.crystallography.net/petition/). L'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) a fini par donner son accord, en septembre 2007, pour une copie systématique de ses données structurales, la couverture des articles des journaux de l'IUCr (Acta Cryst, A, B, C, E, etc) est donc complète maintenant, soit environ 25000 entrées dans la COD. Il reste à obtenir la même permission de la RSC et de l'ACS (Royal Society of Chemistry et American Chemistry Society) qui détiennent le plus grand nombre des journaux scientifiques présentant des coordonnées atomiques en matériel supplémentaire accessible sur l'Internet, la COD pourrait atteindre 2 ou 300000 entrées en 2009, peut-être...

Derniers efforts en matière de recherche fondamentale en 2004-2008 : la mise au point d'un logiciel de prédiction de structures inorganiques par contraintes géométriques et méthode Monte Carlo. Pour l'instant, le logiciel est limité aux réseaux 3D N- ou N-N'-connectés de polyèdres d'ordre N = 3, 4, 5, 6. Il produit donc des quantités de prédictions de stuctures de zéolithes ou bien de MX_3, mais aussi des binaires $M_xM'_yX_z$ où M et M' peuvent être de taille et coordinence différentes ou égales (voir les développements pages 19-23). Un sous-ensemble PCOD de la base de données COD offre déjà plus de 110000 prédictions de structures au public. L'objectif proposé en 2006 d'intégrer les diagrammes de poudre calculés dans les logiciels d'identification (type EVA, Highscore, Jade, etc utilisant les bases PDF-4 de l'ICDD) a été atteint avec la création de la base de données P2D2 (http://www.crystallography.net/pcod/p2d2/ - Predicted Powder Diffraction Database). Cet objectif était inscrit dans un projet blanc déposé sur le sujet de la prédiction de structure auprès de l'ANR en juin 2005, non retenu. J'ai mis fin en 2007 à toutes mes activités d'enseignement, afin de dégager plus de temps pour la recherche et faire avancer ce projet, seul. PCOD et P2D2 pourraient accomoder les ~500000 structures cristallines prédites pour des zéolithes par Michael Deem.

"Points forts" 2008 : deux chapitres de livres :

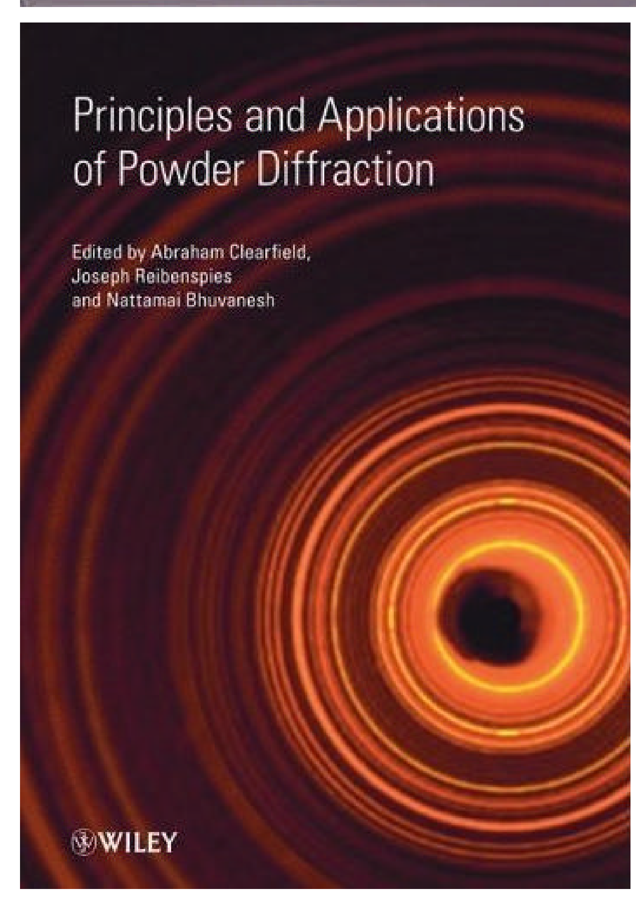
"The profile of a Bragg reflection for extracting intensities."
A. Le Bail,
Chapter 5 (2008) 134-165.

in: "Powder Diffraction: Theory and Practice," Ed. R.E. Dinnebier & S.J.L. Billinge, Royal Society of Chemistry, Cambridge.



“Structure Solution.”
A. Le Bail,
Chapter 7 (2008) 261-309.

in “Principles and Applications of Powder Diffraction," Ed. A. Clearfield, J.H. Reibenspies & N. Bhuvanesh, Wiley-Blackwell, Oxford.



Curriculum-Vitæ

Age : 58 ans le 16 juin 2008

Diplômes : Doctorat de 3éme Cycle (1976, Rennes), Doctorat D'Etat (1985, Le Mans).

Carrière hors CNRS : 1977-1981, Maître-Assistant à l'Université d'ORAN.

Carrière au CNRS : Octobre 1981, Attaché de Recherche; Octobre 1985, Chargé de Recherche 1C ; Octobre 1990, Directeur de Recherche 2C.

Hébergé par : Université du Maine, Laboratoire des Oxydes et Fluorures (appellation reconnue en 2004), numérotations CNRS successives : ERA 609, UA 449, URA 449, ESA 6010, UMR 6010. Anciennement "Laboratoire des Fluorures." Plus anciennement : "Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures ioniques."

Mobilité thématique : Le nombre de publications concernant le thème est indiqué. Certains textes (153 publications traditionnelles dénombrées) peuvent combiner plusieurs de ces thèmes.

1976-2005	Réseaux imparfaits (taille, distorsion)	20
1976-2008	Programmation FORTRAN	32
1981-2003	Verres fluorés, amorphes	22
1981-2003	Cristallochimie de fluorures	44
1981-1988	EXAFS	10
1987-2008	Détermination de structure *ab initio* sur poudre	35
1988-1995	Cristallochimie des échanges Li/H dans les oxydes	5
1988-2003	Cristallochimie de phosphates (etc)	34
1988-1996	Problèmes de maclage	8
1989-1995	Grandes mailles, superstructures	6
1997-2008	Reverse Monte Carlo, recuit simulé	11
2003-2008	Prédiction de structures inorganiques	7



Conférences invitées : 38

Activités d’enseignement : Responsable et créateur du Diplôme d’Université (D.U.) «Structure Determination by Powder Diffractometry», en EAD (Enseignement à Distance). Une cinquantaine d’étudiants de niveau PhD, post-doc ou professionnel inscrits dans la période 1999-2006.

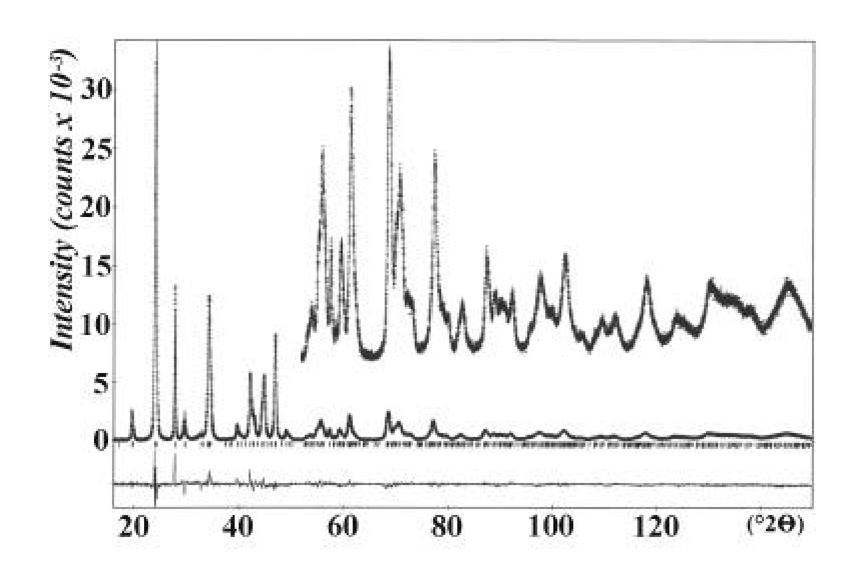
Contributions Scientifiques

Introduction

Ce rapport résume 32 années d'activités dans les métiers de la recherche (période post-thèse de troisième cycle soutenue à Rennes en 1976). L'ensemble de l'activité s'inscrit dans le cadre des objectifs de la nouvelle section 15 du CNRS : Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés, dont les objectifs restent voisins de ceux de l'ex-section 19 (elle-même ex-14) **élaboration, caractérisation et modélisation du solide**. C'est essentiellement de la recherche **fondamentale**.

Réseaux imparfaits (taille, distorsion)

Les publications rattachées à ce thème ont en commun un effort de modélisation des formes de raies de diffraction (rayons X, neutrons) en relation avec les effets de taille des cristallites et de distorsion du réseau cristallin. Un programme de calcul (SIZEDIST, mis au point lors de ma thèse de 3éme Cycle) est inscrit au *World Directory of Powder Diffraction Programs* (Smith & Gorter, J. Appl. Cryst. 24, 369-402, 1991). Je revendique avoir été un des premiers à introduire et à appliquer une modélisation des effets anisotropes d'élargissement des réflexions dans la méthode de Rietveld (programmes ARIT1 et ARIT4). Six conférences invitées sont en relation étroite avec ce thème : au LURE (1986), au GALERNE-86 , au NIST pour le congrès international "Accuracy in Powder Diffraction II" (USA, Mai 1992, au congrès SIZE-STRAIN'95 (Slovaquie, Août 1995) dont les proceedings ont été publiés (1999) sous forme d'un livre aux Editions Oxford (avec pour titre "Defect and Microstructure Analysis by Diffraction"), à DXC-98 (47th Annual Denver Conference, Colorado USA, 2-6 Août 98), et enfin au Sixth International School and Workshop of Crystallography, 22-27 Janvier 2000, Ismailia, Egypte. Plusieurs de ces conférences sont en ligne sur Internet, avec texte et transparents. Une contribution au SIZE/STRAIN Round-Robin organisé en 2000 par la CPD (Commission of Powder Diffraction de l'IUCr) est aussi consultable sur Internet.

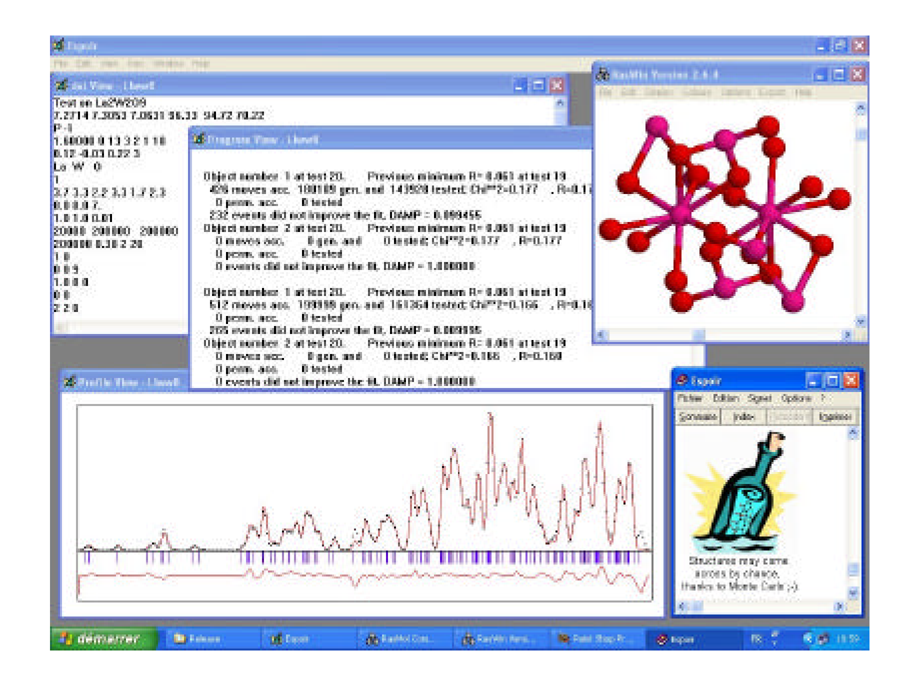


Caractérisation par le programme ARIT d'un $BaCO_3$ nanocristallin provenant de la carbonatation naturelle de $Ba(OH)_2 \bullet 8H_2O$.

Programmation FORTRAN

Je me souviens d'un professeur d'université qui me disait dans les années 70 : "il faut laisser la programmation aux informaticiens, je ne permets pas à mes chercheurs de faire autre chose que de la chimie". Je me suis bien gardé de respecter cet ukaze, ayant un penchant marqué pour la méthodologie. On n'est jamais mieux servi que par soi-même. La plupart de mes publications suivent l'évolution des

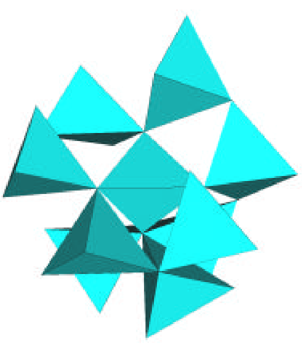
logiciels de pointe en cristallographie. Certains de ces logiciels sont les miens (ARIT, ARITVE, STRUVIR, ESPOIR, McMaille, GRINSP) ou bien appliquent un algorithme dont je suis l'auteur. Mais très peu de mes articles sont exclusivement consacrés aux méthodes, car ces programmes ou algorithmes ont été introduits directement dans des publications d'application.



Programme ESPOIR en action pour la determination de la structure de $La_2W_2O_9$.

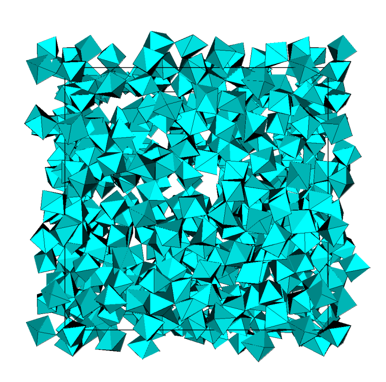
Verres fluorés, amorphes

Les articles rattachées à ce thème ont en commun des tentatives d'approche de l'ordre local de divers matériaux amorphes au moyen de différentes techniques. Les expériences se sont généralement réalisées dans le cadre des "Grands Instruments" au LURE et à l'ILL (caractérisations par EXAFS, diffraction nucléaire et magnétique des neutrons, diffraction des rayons X, modèlisation). Il s'agit en particulier de mon travail de thèse d'Etat dans la période 82-85. Les toutes dernières publications s'attachent à modéliser l'archétype des amorphes (SiO_2) au moyen de mon programme ARITVE, mais aussi des verres de formulation "$NaPbM_2F_9$" (M = Fe, V) par Reverse Monte Carlo (RMC) et méthode de Rietveld, ainsi que $ZnCl_2$ amorphe. Un article compare les méthodes RMC et RDM (Rietveld for Disordered Materials). Une invitation à donner une conférence au Sixth International School and Workshop of Crystallography, 22-27 Janvier 2000, Ismailia, Egypte, est à signaler, avec pour titre « Combining the Reverse Monte Carlo and the Rietveld Methods for Amorphous Materials Structure Modelling ». J'étais co-chairman d'un microsymposium à ECM20, 20th European Crystallographic Meeting, August 25th-31st, 2001, Kraków, Poland, tout en présentant une contribution intitulée : "Old-style amorphous structure modelling, does it can still bring something" ? Enfin, une "keynote lecture" a été donnée lors du congrès CONCIM-3 à Bonn en avril 2003 correspondant à une étude structurale des verres fluorés de formulation $BaMn(V,Fe)F_7$.



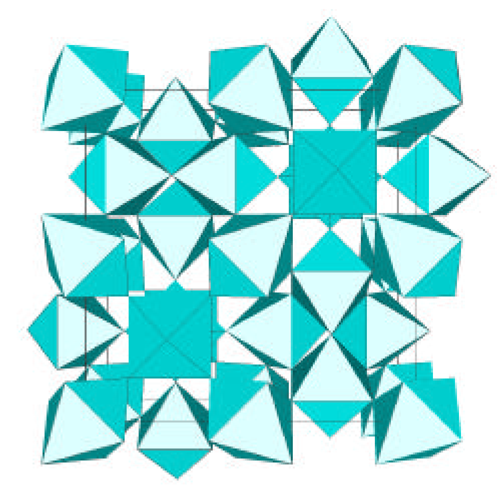
Cluster de tétraèdres $ZnCl_4$ formé par modélisation Reverse Monte Carlo.

Verre fluoré "$NaPbM_2F_9$" (M = Fe, V) modèlisé par RMC. 300 octaèdres MF_6 dans un cube de paramètre 30Å

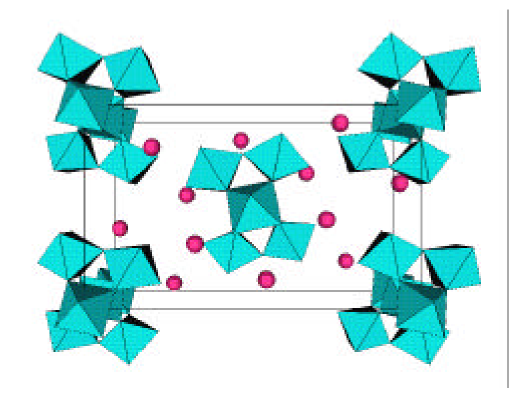


Cristallochimie de fluorures

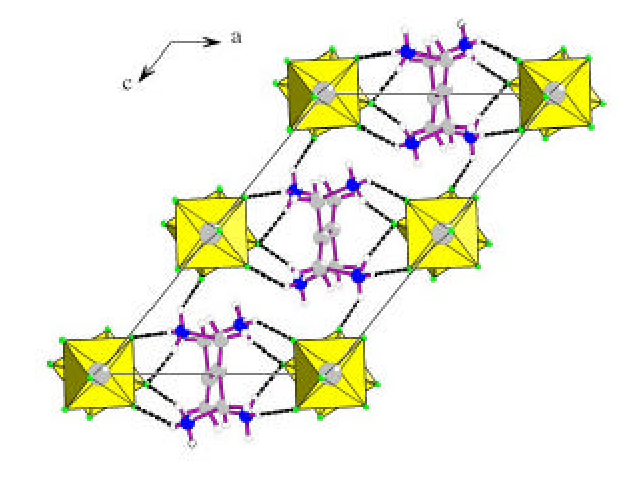
Les publications rattachées à ce thème correspondent généralement à l'élaboration et/ou à la caractérisation structurale de fluorures **inédits** ou à l'étude de comportements particuliers de fluorures connus. Certaines des phases mises en évidence et caractérisées sont peu banales. Le plus bel exemple est celui de τ-AlF_3 : trouver, aujourd'hui encore (enfin, hier), une géométrie vraiment nouvelle pour une stoechiométrie aussi simple est absolument exceptionnel. Cette phase est dans la collection des « Molecules of the Month » http://origin.ch.ic.ac.uk/motm/ . Des formes inédites de γ-$CsAlF_4$, de γ-$BaZrF_6$ et de α'-$BaFeF_5$ sont également surprenantes dans des systèmes qui ont été déjà tellement fouillés. Autre curiosité: $K_2(H_5O_2)Al_2F_9$ qui se prépare par chimie "ultra-douce". Il faut laisser évoluer spontanément $K(H_3O)_2AlF_6$. La thermodiffractométrie de cette phase conduit à une variété jusqu'alors inconnue de $KAlF_4$ dont la structure reste à déterminer sur poudre. Ces phases nouvelles peuvent être classées en plusieurs familles dont certaines ne se rattachent à aucune décrite jusqu'alors dans les grandes revues de cristallochimie des fluorures. Le document "***6-Connected 3d Nets***", publié sur Internet et "postérisé" aux journées de la division Chimie du Solide de la SFC (Paris, 1996), fait le point sur les réseaux tridimensionnels d'octaèdres connectés exclusivement par sommets, une famille qui s'est considérablement agrandie ces 10 dernières années. Les dernières structures de fluorures déterminées sont celles de $Sr_5Zr_3F_{22}$, $BaGaF_5.2H_2O$, α-Ba_2ZrF_8 (les deux dernières par diffractométrie de poudre, rayonnement synchrotron), α-$NaCaAlF_6$, un travail subventionné par la société Hydro-Aluminum (cette structure leur manquait pour réaliser des analyses quantitatives d'échantillons trempés de bains de fluorures fondus utilisés en production de l'aluminium) et finalement, les structures des chiolites monocliniques $Na_5M_3F_{14}$ (M=Cr, Fe, Ga).



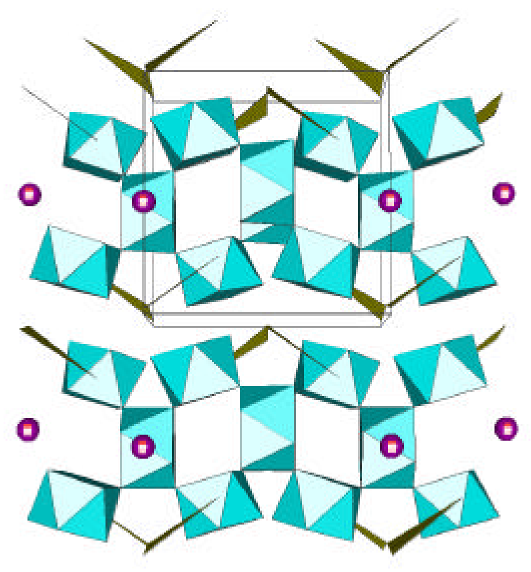
τ-AlF_3 (ci-dessus) nouvelle structure présentant des tétraèdres d'octaèdres AlF_6. dans un édifice tridimensionnel. Ces mêmes tétraèdres d'octaèdres forment des chaines isolées dans γ-$CsAlF_4$ (ci-dessous).



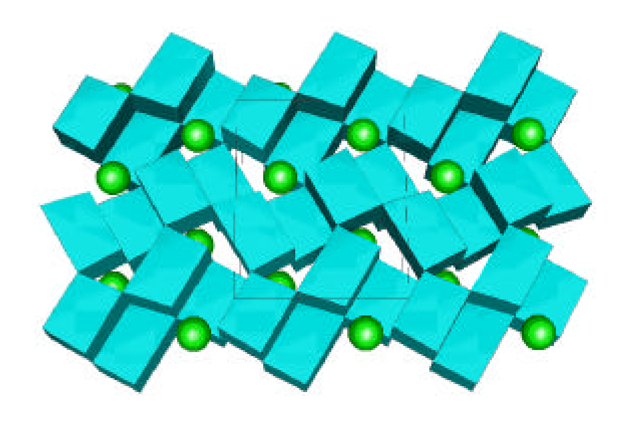
Les thématiques en relation avec les fluorures du LdOF ont évolué ces dernières années vers des composés fluorés hybrides. Il n'est pas toujours possible de les obtenir en monocristaux de qualité suffisante pour une investigation cristallographique. Il arrive que m'incombe la tâche de tenter de résoudre les structures des composés les plus récalcitrants par diffraction de poudre.



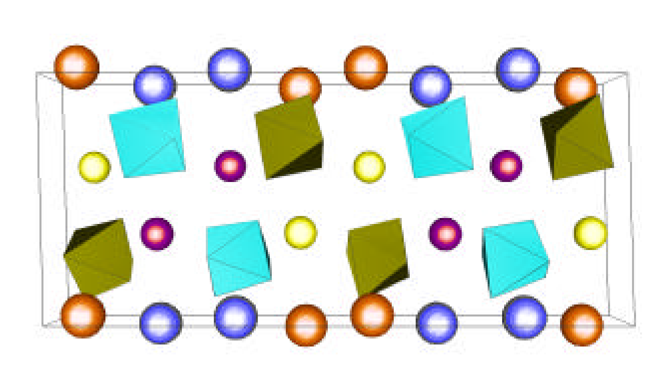
Structure de $[H_4\textit{ten}].(AlF_5)_2$



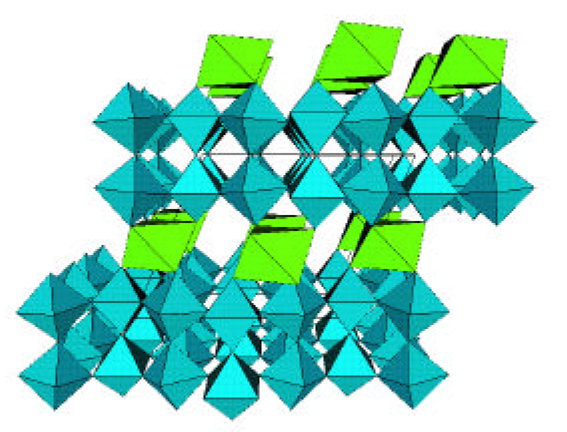
Réseau bidimensionnel d'antiprismes
$[ZrF_8]$ dans $Sr_5Zr_3F_{22}$



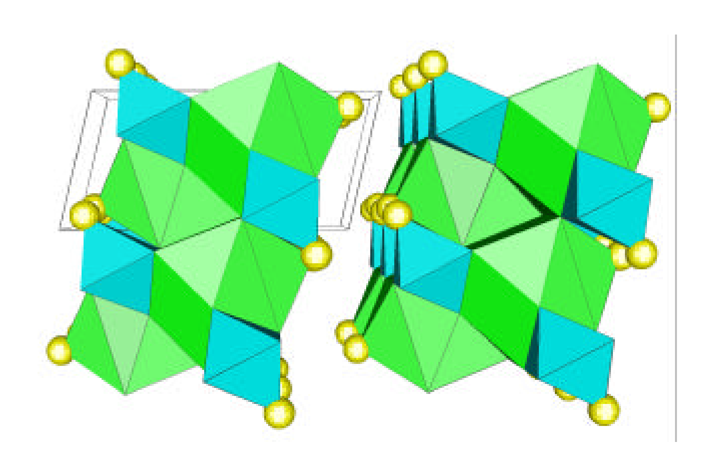
Structure idéalisée de Ba_2ZrF_8,
montrant la relation avec la
structure type fluorine



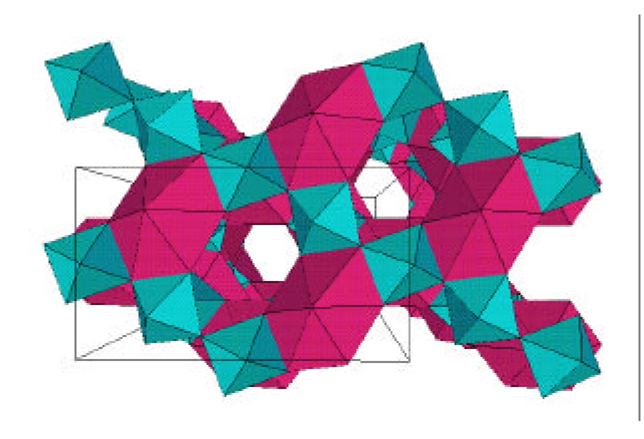
Structure de α-$NaCaAlF_6$
déterminée pour la société
Hydro-Aluminium



Structure de $K_2NaAl_6F_{21}$



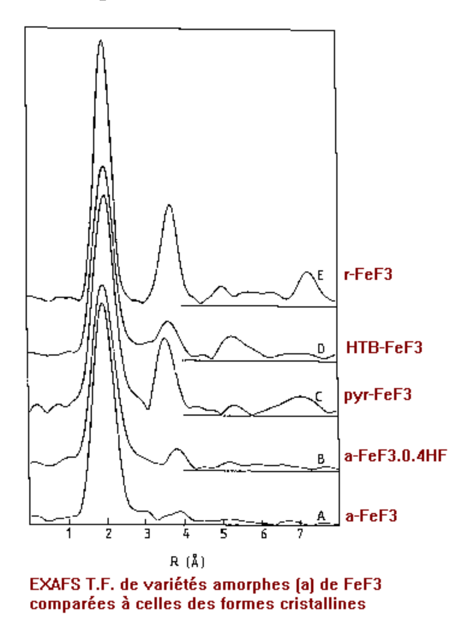
$BaGaF_5.2H_2O$



$KCaAl_2F_9$

EXAFS

En 1981 les problèmes posés au Laboratoire des Fluorures susceptibles d'être résolus au moyen des techniques EXAFS concernaient la structure des verres fluorés et quelques composés cristallins présentant un désordre statique (notamment les pyrochlores du type $AMM'F_6$). Bien peu de laboratoires de chimie du solide avaient engagé un mouvement en direction de l'EXAFS à cette époque. J'ai obtenu d'Anne Sadoc et Jacqueline Petiau les sources de quelques programmes FORTRAN du LURE. Ils étaient encore bien rudimentaires et n'offraient pas toutes les options de traitement en développement rapide dans la littérature scientifique d'alors. Après adaptation et modification, une chaîne de programmes interactifs a servi au Mans à traiter environ 500 spectres EXAFS et XANES de 1982 à 1987 (250 heures de faisceau au LURE). Une dizaine de textes ont été publiés dont certains correspondent à des collaborations notamment avec F. Studer de Caen et J.P. Laval de Limoges. Pour ce qui concerne les fluorures d'éléments de transition 3d, au fond nous n'avons guère enfoncé que des portes ouvertes. L'environnement des cations dans les matériaux désordonnés a été trouvé complètement similaire à leur environnement dans les composés cristallins: coordinence octaèdrique. Ces résultats sans surprise expliquent sans aucun doute la fin de l'époque EXAFS au Laboratoire des Fluorures.



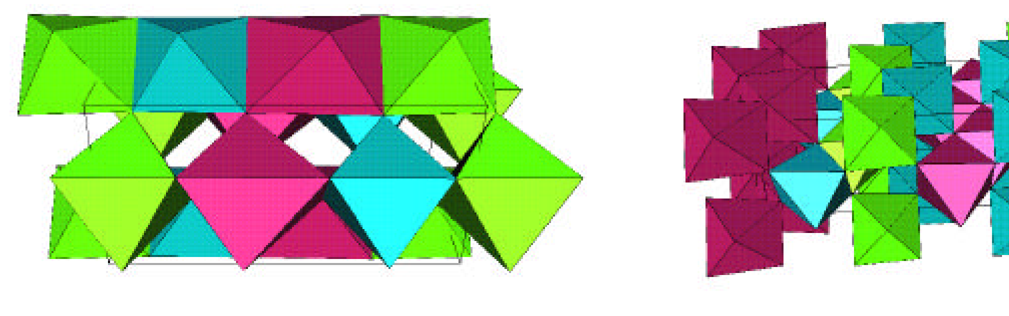
EXAFS T.F. de variétés amorphes (a) de FeF3 comparées à celles des formes cristallines

Détermination de structure *ab initio* sur poudre

Il s'agit là peut-être de la plus grosse pièce de ce dossier. C'est en 1987 que s'est présentée pour moi l'occasion de tenter de déterminer une structure en absence d'un monocristal de taille convenable. Une petite dizaine de cas **non-triviaux** avaient été résolus jusqu'alors en diffraction X (conventionnelle ou rayonnement synchrotron) par les poudres. Je me suis trouvé d'emblée confronté avec le problème d'extraire efficacement l'intensité de 300 à plus de 1000 réflexions d'un spectre de diffraction. C'était déraisonable en mode manuel. Seule la méthode de Pawley permettait d'y arriver de façon automatique, mais par tronçons de 300 réflexions dans la version dont je disposais à l'époque, qui souffrait de problèmes de stabilité liés au chevauchement des réflexions. J'ai eu par nécessité l'idée d'une méthode qui pourrait permettre d'y arriver en une fois quelle que soit la taille du problème, car les intensités seraient exclues des paramètres affinés. L'algorithme procède par simple **itération de la formule de décomposition de Rietveld**. Le programme (ARITB) correspondant à cette méthode a autorisé la détermination de plus de 40 structures au laboratoire même. Bien évidemment, l'extraction des facteurs de structure n'est qu'une étape. Il a aussi été indispensable de maîtriser toutes les autres (de l'enregistrement d'un spectre optimal à l'indexation...etc). Plusieurs invitations à donner une conférence correspondent à ce thème : au congrès "Powder Diffraction" à Toulouse en 1990, satellite du 15ème congrès de l'*International Union of Crystallography* à Bordeaux et à ACA'97 à St. Louis, cette dernière conférence est totalement accessible sur Internet, et bien d'autres. Une banque de données localisée au Mans rassemble la quasi-totalité des travaux réalisés dans cette sous-discipline reconnue comme un "domaine chaud" de la recherche encore aujourd'hui (SDPD-D : Structure Determination from Powder Diffraction-Database). On peut constater dans cette banque de données que l'algorithme d'extraction des facteurs de structure est incorporé sous le nom de "**Le Bail method**" dans les principaux programmes appliquant la **méthode de Rietveld** (GSAS, FULLPROF, MPROF...). A quoi sert cette banque de données ? C'est en quelque sorte la revue la plus complète sur la question et dans laquelle le débutant trouvera le catalogue commenté de toutes les stratégies employées par les experts de la discipline. A noter la sortie en 2008 du livre intitulé “Principles and Applications of Powder Diffraction, Ed. A. Clearfield, J.H. Reibenspies & N. Bhuvanesh, Wiley-Blackwell, Oxford, dans lequel je contribue pour le chapitre 7 “Structure Solution.” A. Le Bail, pages 261-309.

Cristallochimie des échanges Li/H dans les oxydes

La délithiation d'oxydes complexes en milieu acide était (avant la « restructuration » de 1997) un des objectifs du thème III au Laboratoire des Fluorures (Chimie douce impliquant des modifications



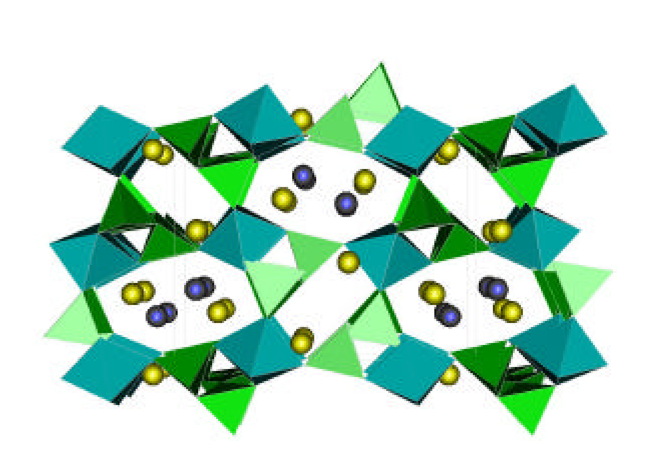
$LiNbWO_6$ - tirutile

$LiSbWO_6$ - tri-PbO_2

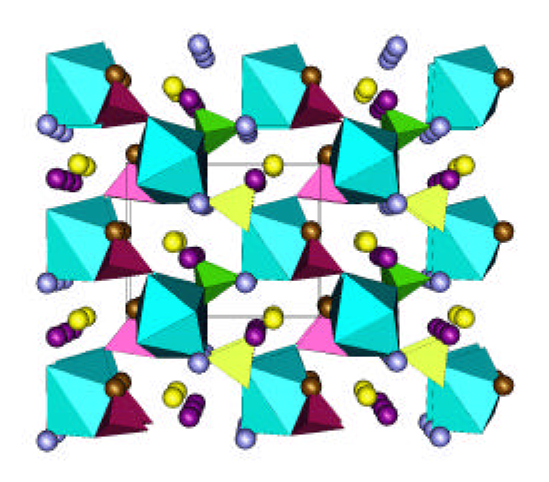
topotactiques ou la précipitation d'espèces métastables). Je suis intervenu pour l'identification et la caractérisation (neutrons, rayons X) des composés délithiés ou lithiés dans un nombre de cas suffisamment important pour en "connaître un bout": $LiSbWO_6$, $LiNbWO_6$, $LiSbO_3$, $Li_2Ti_3O_7$. Certains des composés échangés présentent des propriétés physiques liées à la mobilité ionique des protons. Le plus intéressant ($H_2Ti_3O_7$) est utilisé comme matériau de base dans l'élaboration de films électrochromes.

Cristallochimie de phosphates, molybdates, chromates, silicates, oxydes de cuivre, palladium, métaux nobles (...)

Les phosphates caractérisés sont principalement des phosphates de vanadium précurseurs de $(VO)_2P_2O_7$, catalyseur connu pour son rôle dans la synthèse de l'anhydride maléique. Les structures de $A(VO_2)(HPO_4)$ ($A = NH^{4+}$, K^+, Rb^+), β et α-$VO(HPO_4).2H_20$ et $(VO(H_2PO_2).H_2O$, seront déterminées *ab-initio* à partir de données de diffraction sur poudre. Celles de $Na_{1+x}V_4P_4O_{17}(OH)$ et α-$NH_4(VO_2)(HPO_4)$ seront établies à partir de données de diffraction par monocristal. D'autres travaux de caractérisation de phosphates concernent les déterminations des structures de $CoCl(H_2PO_2).H_2O$, Zn_{11}• $(HPO_3)_8(OH)_6$, $Co_3(HPO_4)_2(OH)_2$, $Na_2Ca(HPO_4)_2$, $Li_6P_6O_{18}$, $CdBa_2(P_2O_7)(HPO_4)$, $Ga(PO_4)_2F$•$H_3N(CH_2)_3NH_3$•$2H_2O$ et la re-détermination de celle de $Na_5V_2P_3O_{14}.H_2O$.

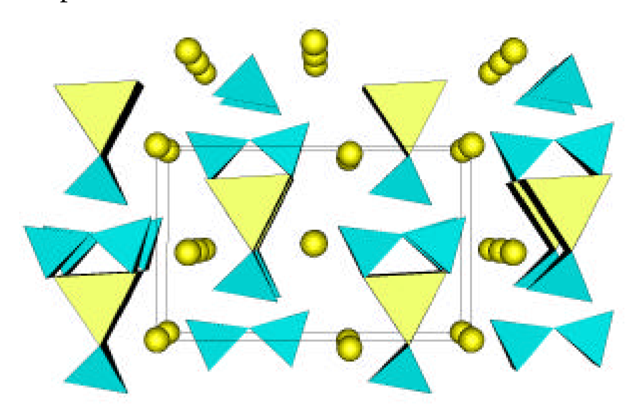


Projection de la structure "zéolithique" de $K_2TiSi_3O_9$•H_2O (publication 99). Détermination de structure ab initio sur poudre.

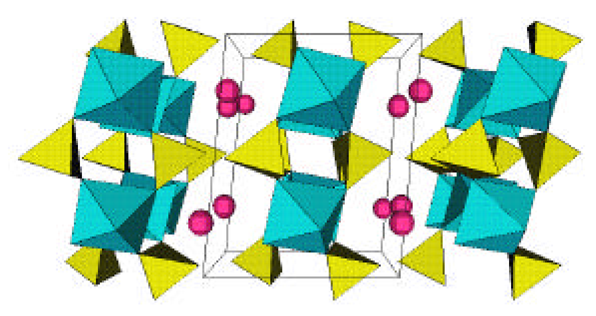


Projection de la structure de $Na_2Ca(HPO_4)_2$

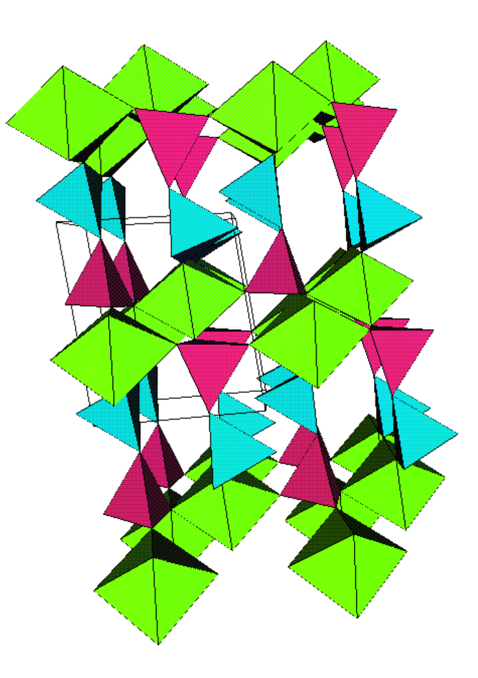
Du côté des molybdates, chromates et silicates, les structures de $FeVMoO_7$, $Fe_4V_2Mo_3O_{20}$, $[Pd(NH_3)_4]Cr_2O_7$ et de $K_2TiSi_3O_9.H_2O$ ont été déterminées, toutes à partir de données de diffraction par les poudres.



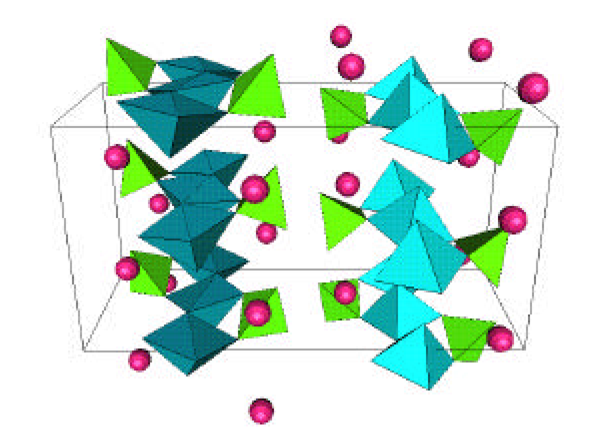
Projection de la structure de $CdBa_2(P_2O_7)(HPO_4)$



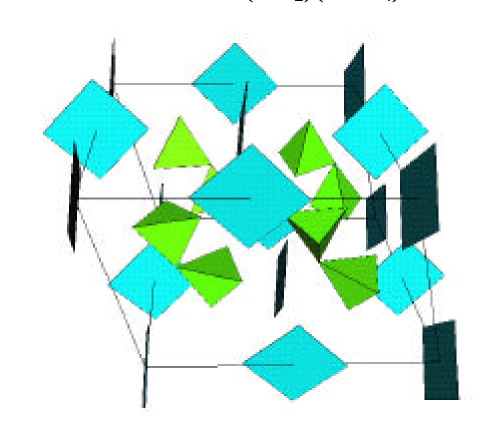
Structure de α-$VO(HPO_4).2H_20$



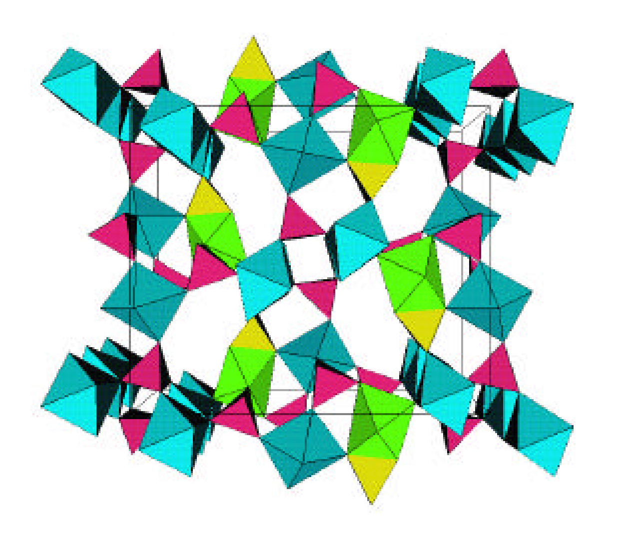
Structure de $FeVMoO_7$.



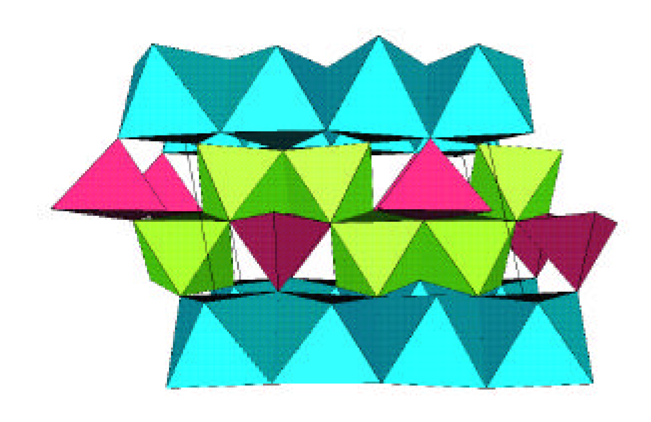
$K(VO_2)(HPO_4)$



Structure de $[Pd(NH_3)_4]Cr_2O_7$

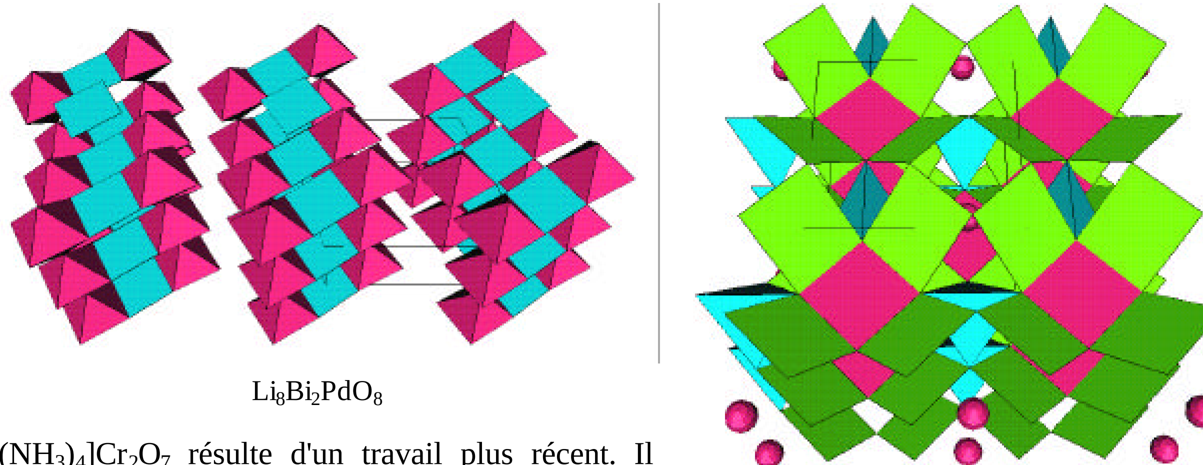


$Na_{1+x}V_4P_4O_{17}(OH)$



NiV_2O_6

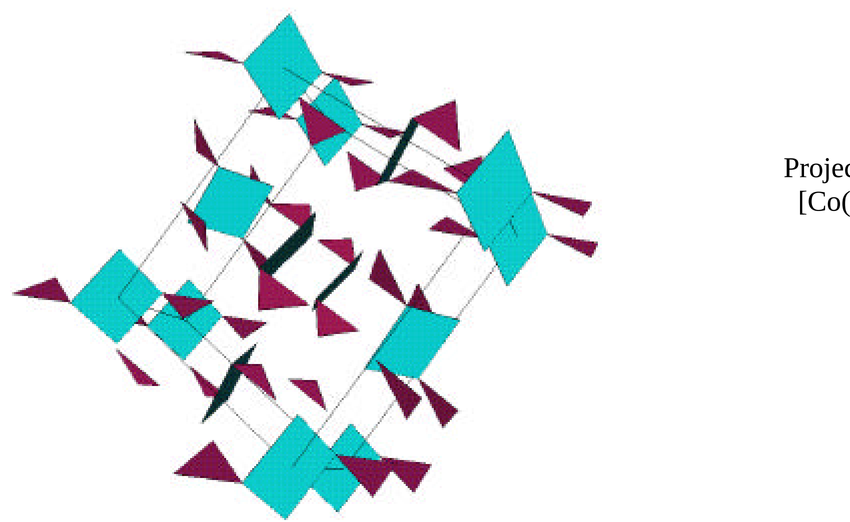
Certains composés sont en relation avec les nouveaux supraconducteurs ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+delta}$ et $YBa_2Cu_{(3-x)}Pd_xO_y$); d'autres en sont, en quelque sorte, des sous-produits (Ba_2PdO_3, $LiBiPd_2O_4$, $Li_8Bi_2PdO_8$); un autre est un précurseur pour PdO ($Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$); un autre est un homologue de synthèse d'un minéral naturel ($Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$).



$Li_8Bi_2PdO_8$

$LiBiPd_2O_4$

$[Pd(NH_3)_4]Cr_2O_7$ résulte d'un travail plus récent. Il m'est arrivé, sinon d'avoir l'idée de synthèse, au moins de décider de tenter de caractériser des composés signalés depuis fort longtemps dans la littérature comme restant structuralement inconnus (NiV_2O_6 et $Li_3Cu_2O_4$). En relation avec ce thème et celui des déterminations de structure sur poudre, T. Hansen a séjourné un an au Mans comme post-doctorant Européen "**Capital Humain et Mobilité**" sur le sujet "**Nouveaux oxydes polycristallins de mercure et de métaux nobles. Caractérisation de structure *ab initio* par diffraction sur poudre**". Deux publication sont parues en co-signature et une autre sous son seul nom. Il est aujourd'hui "permanent" à l'ILL, en charge du développement du multidétecteur de l'instrument D20, entre autres. Le travail de détermination de la structure de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3•H_2O$ en collaboration avec Jianghai Zhu (Beijing) peut être classé dans ce thème. Ce composé représente l'un des deux exemples choisis pour le ***SDPDRR (Structure Determination by Powder Diffractometry Round Robin)*** et dont aucun participant n'a su proposer un modèle de structure.



Projection de la structure de $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3•H_2O$

Des travaux plus récents se greffent sur le thème des oxydes du LdOF notamment concernant les déterminations structurales de composés des systèmes La/W/O (proches des LaMox) tels que $La_2W_2O_9$, $La_{14}W_2O_{27}$, $La_{18}W_{10}O_{57}$ (données X + neutrons) en collaboration avec F. Goutenoire, M.-H. Chambrier, Y. Laligant. Le dernier composé a été utilisé comme deuxième problème du SDPD Round-Robin 3 en 2008.

Problèmes de maclage

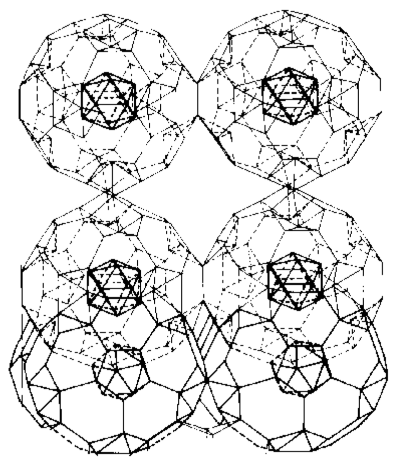
Les structures déterminées en dépit d'un maclage sont plutôt rares (une centaine de structures clairement identifiées parmi les 60000 phases inorganiques de la banque de données ICSD). G. Sheldrick a introduit la possibilité de traiter certains types de maclage dans SHELX93/97, il n'y a donc pas si longtemps. Il existait bien évidemment d'autres programmes auparavant, et notamment mon programme TMACLE. Six cas difficiles ont été traités avec ce dernier programme, dont $Na_3Sr_4Al_5F_{26}$, $Rb_2NaAl_6F_{21}$ (DEA de Y. Gao), $Rb_2NaAl_3F_{12}$ et $[Cr(NH_3)_6][Ni(H_2O)_6]Cl_5(NH_4Cl)_{0.5}$. Un des plus "joli" cas est celui de $BaZr_2F_{10}.2H_2O$: orthorhombique mais quasi-tétragonal. Le cas le plus audacieux a été celui de $K_3Ba_7Al_6F_{33}Cl_2$ pour lequel la structure n'a pu être décrite qu'en faisant appel à la fois à un désordre et à un maclage. Le manuscrit a fait face à 4 "reviewers" déployés en 3 vagues d'assaut (sans compter les interventions de l'éditeur et d'un co-éditeur) pour finir par être publié sans révision majeure: un détail qui démontre combien c'était "non-classique". Notez qu'un programme spécial, capable d'affiner une structure d'après des intensités observées représentant la somme des contributions d'au moins deux domaines ("Twin Lattice Symmetry"), n'est d'aucune utilité sans la bonne hypothèse de maclage. Le dernier cas traité à la fois par TMACLE et SHELXL-93 est celui de $Sr_5Zr_3F_{22}$ présentant une macle par inversion (le composé est non-centrosymétrique et le maclage conduit à superposer les paires de Friedel hkl et -h-k-l de deux -ou plusieurs-individus). Il reste à mentionner β-AlF_3 qui, lui, a fait l'objet d'un démaclage mathématique permettant enfin d'établir rigoureusement une structure dont le type ne faisait certes aucun doute ("bronze hexagonal") mais dont le système complexe de basculement des octaèdres restait mystérieux (publication citée >60 fois). Une conférence a été donnée sur le thème "Twinning and Superstructures..." à l'Université de Valence (Espagne) en 1990.

Maclage de beta-AlF3 : maille apparente hexagonale masquant des domaines de symétrie orthorhombique .

Structure de Na3Sr4Al5F26 . Hypothèse de maclage entre deux domaines A et B .

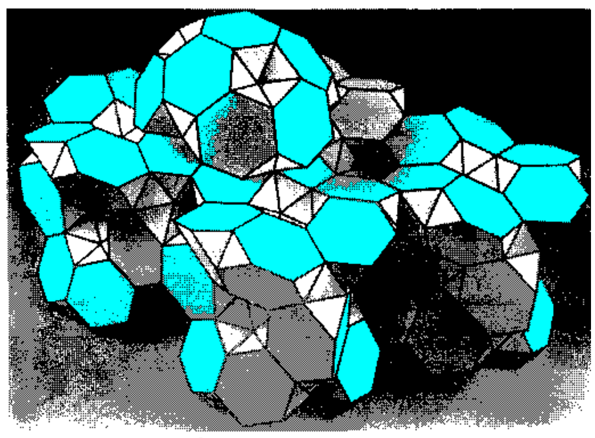
Grandes mailles, superstructures

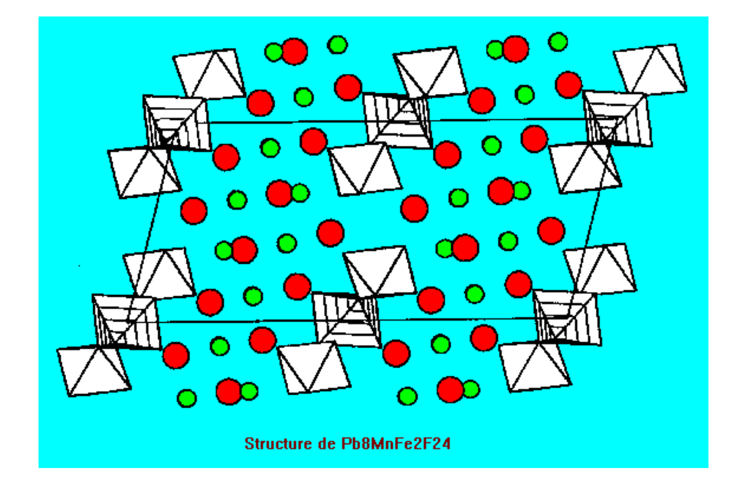
Les grandes mailles et/ou les superstructures posent des problèmes particulièrement délicats lors des tentatives de détermination de structure. Deux cas de grandes mailles (14x14x80 et 14x14x28Å), toutes deux de haute symétrie (ce qui n'arrangeait rien), correspondant à des alliages intermétalliques apparentés aux quasicristaux ($Al_{59}Cu_5Li_{26}Mg_{10}$ et $Al_{56}(Cu,Zn)_{11}Li_{33}$) sont restés quatre ans sans solution. Les structures sont vraiment de toute beauté et méritaient cet acharnement thérapeutique, outre l'intérêt industriel lointain pour ces alliages. Un cas est bien connu du milieu de la cristallochimie des fluorures puisque les synthèses de nombreux isotypes ont été signalées depuis 30 ans mais une structure établie bien plus tard ($Rb_2Cr_5F_{17}$).



Structure partielle de tau-Al56(Cu,Zn)11Li33

Un autre exemple, également grand consommateur de temps de calcul et de réflexion, est celui de $K_5Cr_{10}F_{31}$ (chrome à valence mixte), un cas unique et remarquable montrant un ordre parfait Cr^{2+}/Cr^{3+} avec certains Cr^{2+} en coordinence bipyramidale à base pentagonale.

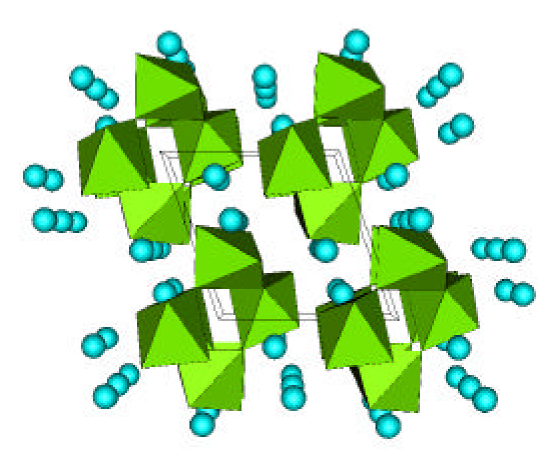

Arrangement des polyhèdres de Friauf dans la phase Z-Al59Cu5Li26Mg10


Structure de Pb8MnFe2F24

$Pb_8MnFe_2F_{24}$ représente un cas très particulier de superstructure dérivée de la fluorine, présentant un ordre parfait, cependant très complexe et difficile à établir. Enfin, $KCaAl_2F_9$ est caractérisé par un extraordinaire empilement de 6 couches ordonnées de type "bronze hexagonal".

Reverse Monte Carlo

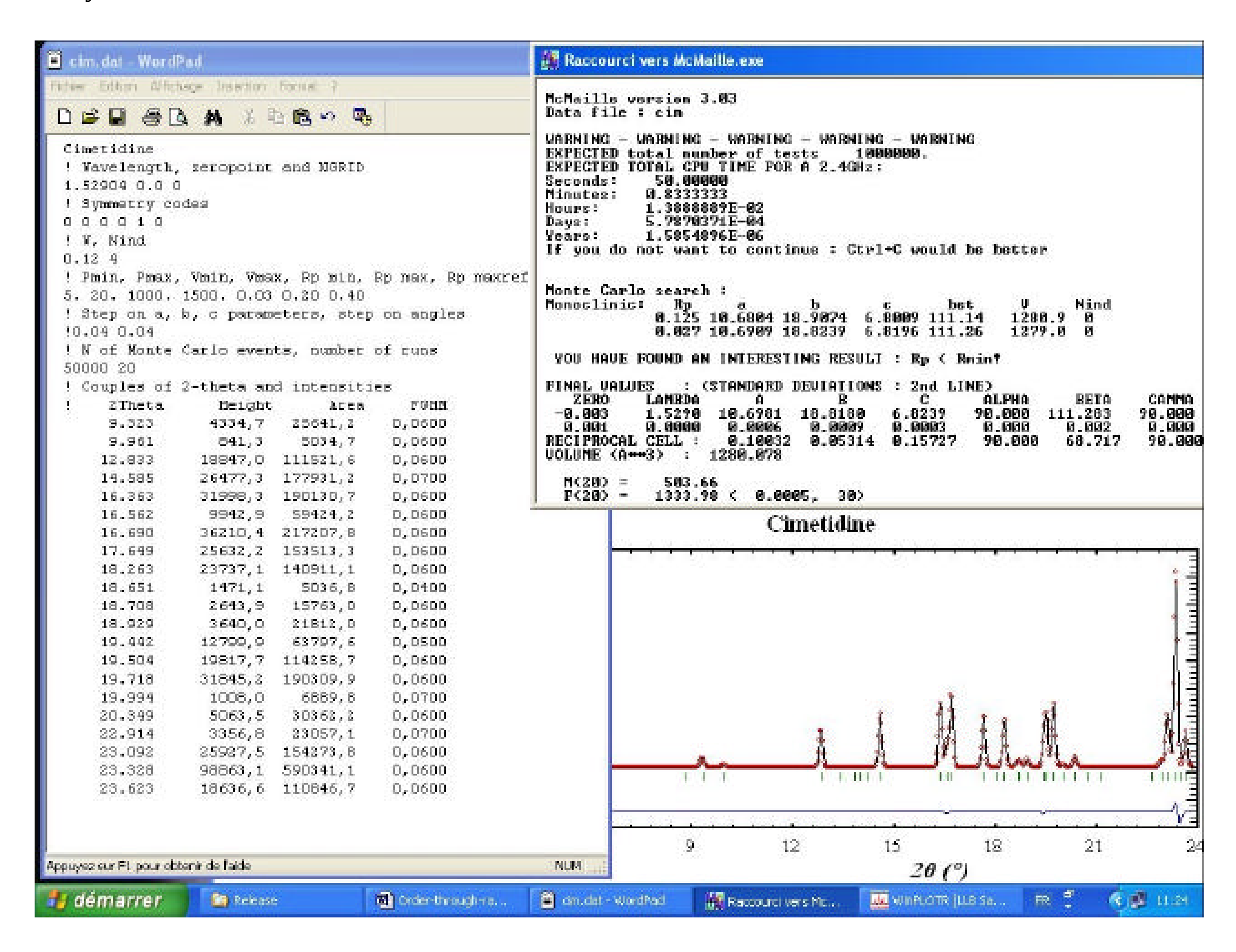
La modélisation de structure par "Reverse Monte Carlo" a quelque peu bouleversé la discipline. Depuis une dizaine d'années, une centaine d'articles proposent des modèles pour toutes sortes de matériaux. J'ai réalisé la compilation des programmes essentiels afin qu'ils puissent s'exécuter sous Windows 95/98/NT (ils sont téléchargeables). J'y ai ajouté NOCHAOS, un programme qui permet de construire des configurations de départ qui ne soient pas complètement chaotiques mais respectent des critères de distance minimale (et aussi GLASSVIR, logiciel pour une visualisation 3D des modèles). J'ai profité de l'annonce de "RMC Modelling Internet Conference 1997" pour envoyer une contribution ayant pour titre "Modelling the $NaPbM_2F_9$ (M = Fe, V) Fluoride Glass Structures". Dans un travail plus récent, exposé en poster au congrès de Versailles ***Inorganic materials*** (septembre 1998), je compare les méthodes RMC et RDM (Rietveld for Disordered Materials) et montre que des modèles qui seraient satisfaisants par RDM peuvent servir, une fois agrandis sur la base d'une pseudo-périodicité, de points de départs à des modèles RMC sous contrainte. Cette approche a été appliquée plus récemment aux verres de composition $BaMn(Fe,V)F_7$ (invitation au congrès CONCIM-3, Bonn, Avril 2003).


Projection de la structure de $La_2W_2O_9$

ESPOIR est un de mes plus récents logiciels, en accès libre sur mon site Web. Il tente de concurrencer les logiciels commerciaux inaccessibles car hors de prix (PowderSolve, Endeavour, DASH) dans le domaine de la détermination de structure par localisation de molécule. Il utilise la méthode Monte Carlo. Il a au moins attiré l'attention du secteur industriel en la personne de Richard Harlow, cristallographe bien connu travaillant pour la **Dupont Company**. Un contrat de 20000 US$ a permis de booster le développement d'ESPOIR en 2000/2001. Le logiciel est distribué sous licence GNU, il a été téléchargé environ 800 fois depuis la publication de la version Windows disposant d'une interface utilisateur graphique. Les applications ne se limitent pas à la localisation de molécules de forme connue au préalable, mais les structures peuvent aussi être déterminées à partir d'un modèle de départ

complètement désordonné (mode « scratch »). C'est ainsi que la structure de $La_2W_2O_9$ a été résolue à partir d'une combinaison des données de diffraction X et neutron sur poudre ainsi que celle d'un minéral : la gormanite.

McMaille est mon avant-dernier logiciel, abordant l'indexation des diagrammes de poudre par la méthode Monte Carlo. Son efficacité s'avère excellente. Cependant, les temps de calculs, même si ils restent relativement raisonnables (quelques minutes pour des mailles monocliniques, quelques heures pour une recherche dans toutes les symétries, incluant triclinique), ne deviendront compétitifs que lorsque la vitesse des processeurs aura encore fortement augmentée (10GHz ou plus par tehchnologie multicore). L'intérêt réside dans une relative insensibilité à la présence d'impuretés. Des essais d'indexation de mélanges de deux phases inconnues sont déjà prometteurs. La majorité des dernières invitations à donner des conférences correspondent au développement du programme McMaille (AFC, Caen, juillet 2003; ECM21, Durban, août 2003; SDPD'03, Slovaquie, septembre 2003; EMC^2, Maroc, mai 2004). McMaille figure aux côtés de TREOR, ITO, DICVOL dans la suite logicielle X'Pert Plus de PANalytical (ex-Philips Analytical) et est incorporé dans la suite logicielle CRYSFIRE de Robin Shirley.



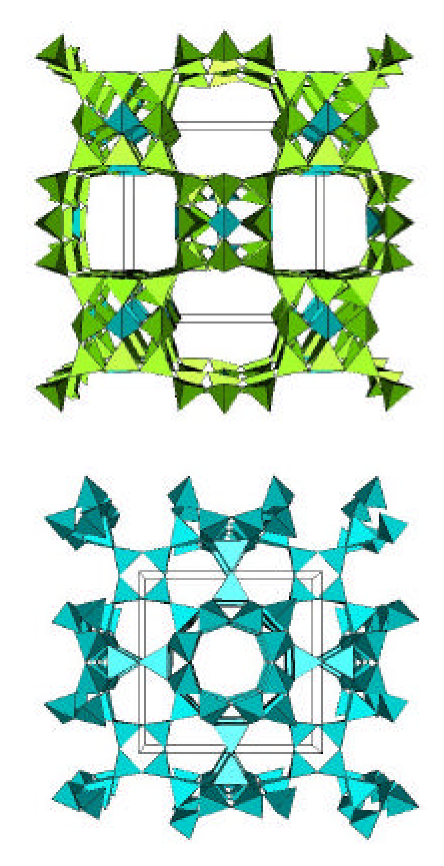
McMaille est décrit dans une publication du journal *Powder Diffraction* .

Prédiction de structures inorganiques

En 2004-2008, et fin 2003, pour l'essentiel, mon activité s'est tournée vers un projet de logiciel capable de prédire des structures cristallines inorganiques; GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction - URL : http://sdpd.univ-lemans.fr/grinsp/). Les résultats dépassent mes espérances puisque déjà >110000 structures sont proposées par GRINSP et que les explorations sont très loin d'être

terminées. Bien entendu, de nombreuses prédictions ne seront jamais confirmées. Et le logiciel GRINSP ne prédit aucunement les conditions de synthèse... Mais au moins, GRINSP produit tout autant les zéolithes dûment répertoriées, et obtient des paramètres de mailles extrêmement voisins des paramêtres réels. De plus, des calculs d'énergie effectués en collaboration avec un groupe de recherche Slovaque, montrent que toutes les structures de zéolithes prédites par GRINSP, qu'elles soient observées ou bien virtuelles, s'incrivent dans un mouchoir de poche, les variations se limitent à quelques eV. C'est assez logique puisque les contraintes géométriques sont drastiques, les structures ne sont retenues que si un facteur de reliabilité R, défini par rapport aux distances et angles idéaux des tétraèdres (ou autres polyèdres) est inférieur à 1%. Par ailleurs, il est évité de prédire les mêmes structures en mémorisant une sorte d'empreinte digitale de chacune d'entre elles, la séquence de coordination. Quelques sélections cubiques SiO_2 ou mixtes Si/Al sont présentées ci-dessous (FD = Framework density).

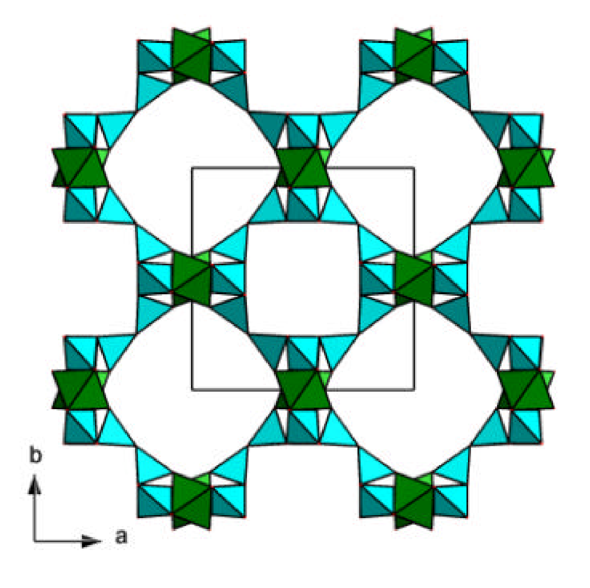
PCOD1010002 - unknown
$[Si_3Al_{10}O_{26}]^{10-}$, a = 16.635 A,
Im-3m, FD = 11.3



PCOD1010008 - unknown
SiO_2, a = 13.860 A,
Pm-3m, FD = 13.52

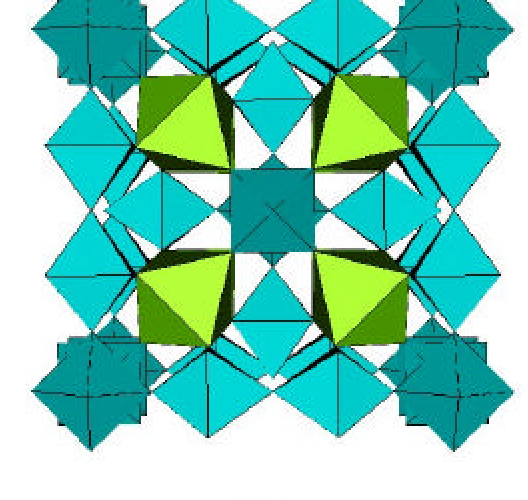
Quelques milliers de titanosilicates prédits ont été incorporés dans PCOD, de même que des zirconosilicates, niobiosilicates, vanadosilicates, etc.

PCOD3200026 - unknown
Si_4TiO_{11}
$P4_2/mcm$, FD = 13.0

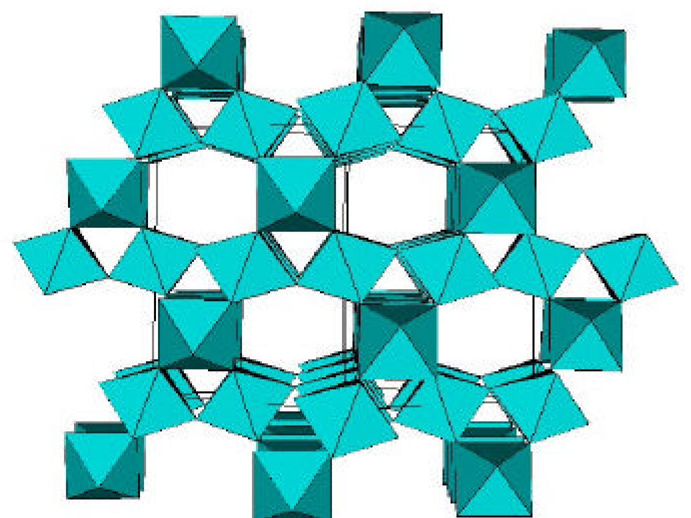


GRINSP a produit aussi des prédictions de structure pour B_2O_3, à partir de triangles BO_3; des mixtes B_2O_3/SiO_2, triangles et tétraèdres; des mixtes SiO_2/ReO_3, tétraèdres et octaèdres et plus simplement des AlF_3, octaèdres connectés exclusivement par sommets. D'ailleurs, en réalité, GRINSP est la concrétisation d'un vieux rêve : parvenir à prédire la structure surprenante de *t*-AlF_3, découverte seulement en 1992 ("*t*-AlF_3: Crystal structure determination from X-ray powder diffraction data. A new MX_3 corner-sharing octahedra 3D network." A. Le Bail, J.L. Fourquet and U. Bentrup, *J. Solid State Chem.* **100,** 1992, 151-159). C'est chose faite... Toutes les variétés connues de AlF_3 (pyrochlore, perovskite, HTB...) sont prédites par GRINSP, et de nouvelles variétés sont à espérer, si l'on en croit les prédictions (publication parue dans le JSSC). Egalement, des mixtes avec deux tailles d'octaèdres ont été modélisés par GRINSP. Certains sont connus, d'autres pas. Dans quelques cas, la composition prédite, plus précise que MX_2 ou MX_3 peut suggérer assez précisément certaines synthèses. Des travaux sont en cours pour examiner la faisabilité de certaines prédictions. Quelques cas sont décrits ci-dessous :

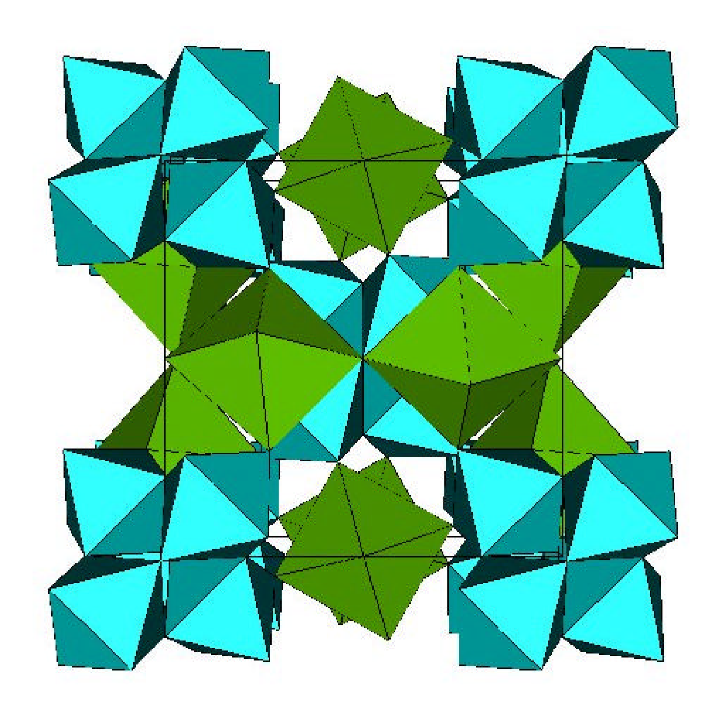
Im-3m
PCOD1000015
$[Ca_4Al_7F_{33}]^{4-}$, a = 10.860 A
Known with Na atoms in the holes, as $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$



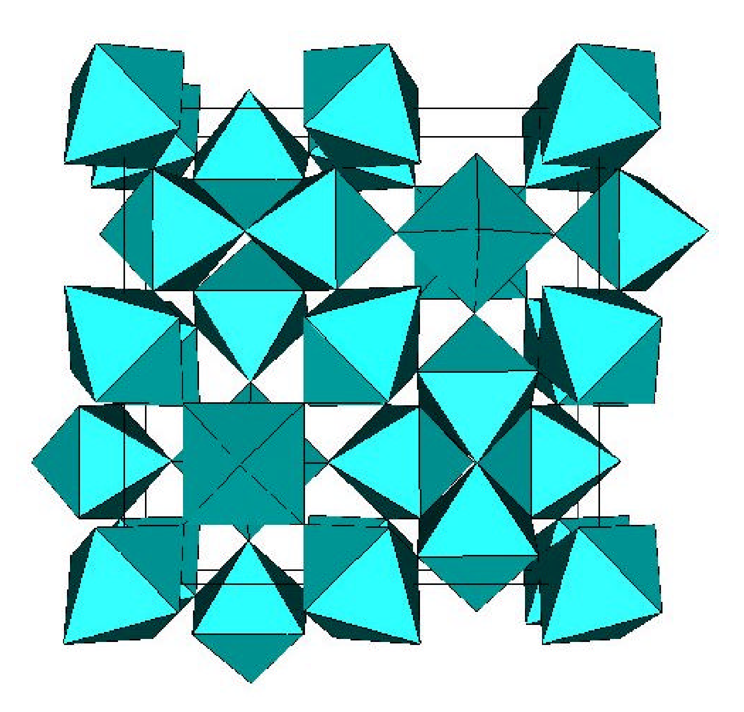
Fd-3m
PCOD1000017
AlF_3, a = 9.668 A
known with some OH^- and water in the holes : pyrochlore



P-43n
PCOD1010005
$[Ca_3Al_4F_{21}]^{3-}$, a = 9.009 A -
UNKNOWN
Could be stuffed by Na and give the hypothetical $Na_3Ca_3Al_4F_{21}$? or stuffed by Li ? or ?



P4/nmm
PCOD1000014
AlF_3, a = 10.216 A, c = 7.241 A
Known as *t*-AlF_3

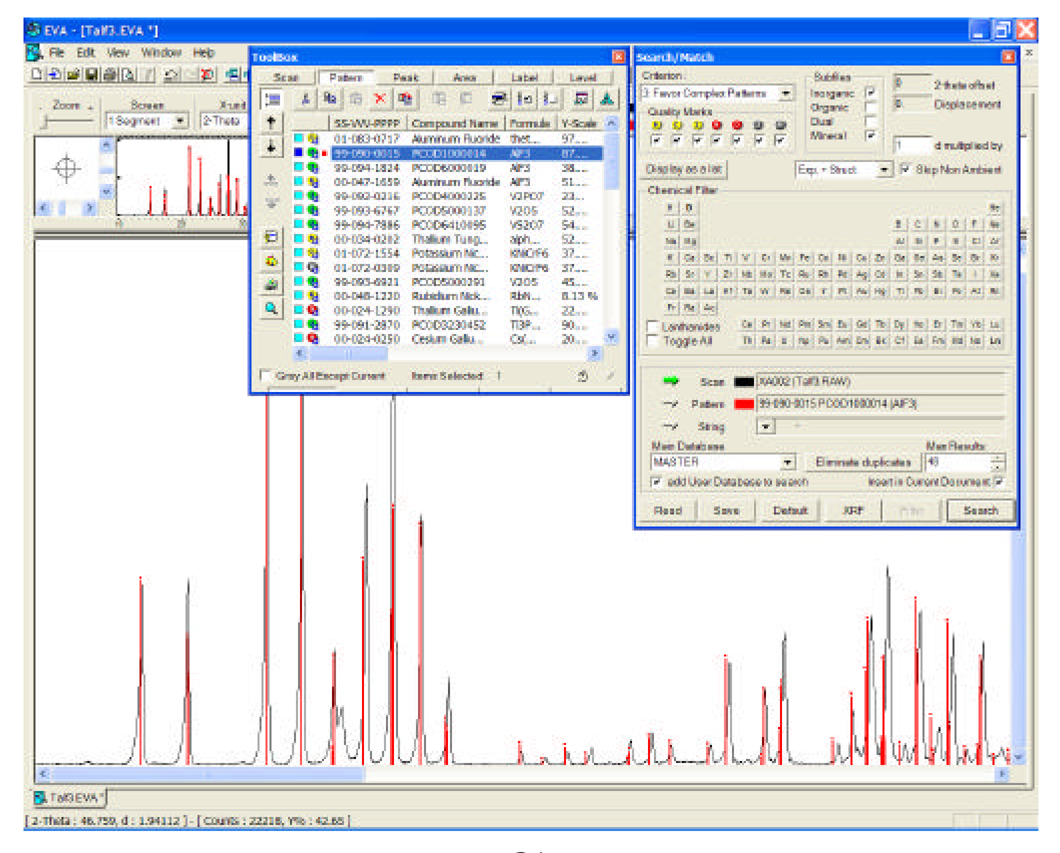


La prospective des futurs développements de ce logiciels GRINSP et de la base de données PCOD (Predicted Crystallography Open Database) est décrite dans le projet de recherche développé dans les pages suivantes. Une partie du programme est réalisé. PCOD offre plus de 100.000 entrées (liste détaillée dans le tableau ci-dessous). Les diagrammes de poudre calculés correspondants ont été assemblés dans une base de données (P2D2 : Predicted Powder Diffraction Database) compilable pour les logiciels d'identification de Bruker et Panalytical (EVA et Highscore). Un article détaillant l'efficacité de ce nouveau moyen d'identification, permettant de résoudre un problème structural avant même l'indexation du diagramme de poudre, est publié en 2008 au journal *Powder Diffraction*. Deux articles concernant tout spécialement les prédictions de titanosilicates sont parus en 2007.

Contenu des bases de données PCOD et P2D2, classé par formulation ou combinaisons de polyèdres $MX_n/M'X_{n'}$ pour un total de 27752 différent types structuraux et plus de 100.000 phases hypothétiques (en incluant les isotypes) :

Entry numbers for the archetypes	Archetype formula or polyhedra involved	Isostructural series added	Total entry numbers
6391	$(Al/P)O_4$	SiO_2, $(Al/Si)O_4$, $(Al/S)O_4$	24094
4873	$[VO_5]/[BO_3]$		4873
4138	$[AlO_6]/[BO_3]$		4138
3603	$[SiO_4]/[BO_3]$	$[PO_4]/[BO_3]$, $[SO_4]/[BO_3]$	10272
2394	$[VO_5]/[PO_4]$	$[VO_5]/[SiO_4]$, $[VO_5]/[SO_4]$, $[TiO_5]/[PO_4]$, $[TiO_5]/[SiO_4]$, $[TiO_5]/[SO_4]$, $[MnO_5]/[PO_4]$, $[MnO_5]/[SiO_4]$, $[MnO_5]/[SO_4]$	21309
2154	$[TiO_6]/[SiO_4]$	$[ZrO_6]/[SiO_4]$, $[ZrO_6]/[SO_4]$, $[ZrO_6]/[PO_4]$, $[NbO_6]/[SiO_4]$, $[NbO_6]/[SO_4]$, $[NbO_6]/[PO_4]$, $[VO_6]/[SiO_4]$, $[VO_6]/[SO_4]$, $[VO_6]/[PO_4]$, $[GaO_6]/[SiO_4]$, $[GaO_6]/[SO_4]$, $[GaO_6]/[PO_4]$, $[TiO_6]/[SO_4]$, $[TiO_6]/[PO_4]$	27933
2045	$[TiO_6]/[VO_5]$	$[VO_6]/[VO_5]$, $[GaO_6]/[VO_5]$, $[NbO_6]/[VO_5]$, $[ZrO_6]/[VO_5]$, $[MnO_6]/[MnO_5]$	11283
1318	V_2O_5	Mn_2O_5	2613
766	B_2O_3		766
33	AlF_3	FeF_3, GaF_3, CrF_3	131
24	$[AlF_6]/[CaF_6]$		24
13	$[AlF_6]/[NaF_6]$		13
sum = 27752			sum = 107449

Identification de τ-AlF_3 au moyen de la base de donnée P2D2 combinée à EVA (Bruker). Si cette base avait été disponible avant 1992, la structure cristalline de cette phase (déterminée *ab initio* sur poudre) aurait été établie dès cette étape de l'identification, avant même l'indexation :



2 - Programme de recherche

Résumé du projet
(objectifs, résultats attendus, méthodologie)

SCIV
(Structures Cristallines Inorganiques Virtuelles)

Dans un futur encore lointain, le chimiste choisira les composés à synthétiser dans des bases de données de structures cristallines prédites, sur critères de propriétés intéressantes, elles-mêmes prédites. Une connaissance parfaite des lois de la Nature devrait nous conduire à cet idéal. La puissance des calculateurs continuant de croître, il devient possible de commencer à concrétiser cette ambition.

Les objectifs et résultats attendus du projet **SCIV** (Structures Cristallines Inorganiques Virtuelles) sont principalement de prédire et répertorier dans une base de données (en accès ouvert) quelques milliers de structures cristallines inorganiques hypothétiques sur 3 ans.

La méthodologie est celle du logiciel Monte Carlo GRINSP (Geometrically Restrained INorganic Structure Prediction - A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 389-395 - http://sdpd.univ-lemans.fr/grinsp/). Ce logiciel permet actuellement de proposer des modèles de structures cristallines pour des réseaux N-connectés (N = 3, 4, 5, 6) simples (réseaux de polyèdres à sommets communs, comme dans les zéolithes pour N = 4) ou mixtes (N/N') respectivement pour des composés binaires (types B_2O_3, SiO_2, V_2O_5, AlF_3) ou ternaires ($M_xM'_yX_z$). Les résultats partiels (>1500 structures virtuelles) de cette première approche sont rassemblés sous forme de fichiers CIF dans la base de données PCOD (Predicted Crystallography Open Database : http://www.crystallography.net/pcod/) installée sur un serveur du Laboratoire des Oxydes et Fluorures depuis mars 2004.

Dans le cadre du projet **SCIV**, les capacités du logiciel GRINSP seront étendues aux réseaux de polyèdres connectés par faces et/ou arêtes et/ou sommets, et aux composés quaternaires. Le logiciel sera complété par un algorithme de détection de cavités assurant leur éventuel remplissage automatique par des cations appropriés afin de vérifier une neutralité des charges. La fonction de coût actuelle, basée sur des critères de géométrie idéale, sera doublée de calculs de lien de valence. La prédiction des propriétés physiques des structures hypothétiques et les calculs énergétiques seront abordés au moyen des logiciels *ab-initio* du type WIEN2K, phénoménologiques du type GULP, ou équivalents (SIESTA…). Des tentatives de confirmation d'existence réelle des structures hypothétiques seront effectuées.

Le texte encadré ci-dessus est le résumé d'un projet blanc refusé par l'ANR en 2005. Ce projet prévoyait d'engager 3 chercheurs et 3 post-doc sur 3 ans. Il est toujours en cours de réalisation par un seul chercheur.

Description du projet

Objectifs et contexte

Objectif général - Prédire une structure cristalline, c'est être capable de la décrire avant toute confirmation par synthèse ou découverte dans la nature. L'objectif est d'orienter les travaux des chimistes vers la synthèse de phases aux propriétés intéressantes, ce qui suppose d'être également capable d'en prédire les propriétés physiques. Enfin,

une prédiction structurale précise permet le calcul d'un diagramme de diffraction de poudre qui peut aider à l'identification d'une phase nouvelle, confirmant la prédiction. Par ailleurs, si le logiciel de prédiction est capable d'utiliser les données d'un diagramme de diffraction de poudre indexé, un groupe d'espace, l'information chimique, alors c'est aussi un outil de détermination de structure cristalline dans l'espace direct (mais connaissant la maille et la formulation, ce n'est alors plus vraiment de la prédiction mais plutôt de la solution de structure).

Contexte international - Dans un article de fond intitulé "Stuctural aspects of oxide and oxysalt crystals", Frank C. Hawthorne [1] écrivait, il y a 10 ans: "The goals of theoretical crystallography may be summarized as follow: (1) predict the stoichiometry of the stable compounds; (2) predict the bond topology (i.e. the approximate atomic arrangement) of the stable compounds; (3) given the bond topology, calculate accurate bond lengths and angles (i.e. accurate atomic coordinates and cell dimensions); (4) given accurate atomic coordinates, calculate accurate static and dynamic properties of a crystal. For oxides and oxysalts, we are now quite successful at (3) and (4), but fail miserably at (1) and (2)". De façon contradictoire, 4 ans plus tôt, on pouvait lire ceci (C.R.A. Catlow *et al.*): "computational methods can now make detailed and accurate predictions of the structures of inorganic materials" [2]. Alors, qui croire concernant le domaine de la prédiction de structures inorganiques? Le fait est que la liste des prédictions de structures inorganiques mentionnées dans un livre sur le sujet, édité par C.R.A. Catlow en 1997 [3], est bien courte, si l'on exclut quelques milliers de modèles de zéolithes (note: concernant les molécules organiques, leur prédiction est aussi balbutiante, ainsi qu'on peut le constater à la lecture des résultats de récents tests internationaux en aveugle [4]).

Si l'état de l'art s'était très sensiblement amélioré ces dix dernières années, nous devrions déjà avoir établi d'énormes bases de données de structures hypothétiques, et aucune nouvelle structure réelle ne pourrait nous surprendre car elle correspondrait à une fiche dans ces bases. Naturellement, nous en sommes très loin. Cependant, deux bases de données de composés inorganiques hypothétiques ont été proposées en 2004. L'une est exclusivement consacrée aux zéolithes [5], l'autre inclut des zéolithes et bien d'autres composés binaires et ternaires (oxydes et fluorures) [6].

Une liste des logiciels de prédiction de structure dans le monde inorganique est assez courte. CASTEP utilise l'approche dite de la "fonctionnelle de la densité" (DFT) pour des modélisations *ab initio*, appliquant des pseudopotentiels optimisés pour un usage avec une base d'ondes planes [7]. CRYSTAL utilise une approche de type Hartree-Fock [8], mais il s'agit plutôt d'un programme de calcul de structures électroniques de systèmes périodiques qui pourrait être appliqué à la caractérisation et à l'optimisation précise de structures hypothétiques. Les structures rassemblées dans la base de données de zéolithes hypothétiques [5] sont produites au moyen d'une grappe de 64 processeurs calculant sans arrêt depuis deux ans, générant des modèles bruts et les recuisant par méthode Monte Carlo, les charpentes sélectionnées étant ensuite optimisées au moyen du logiciel GULP (General Utility Lattice Program), écrit par by Julian Gale [9]), utilisant des potentiels atomiques. GULP lui-même apparaît capable de prédiction (le manuel d'utilisation propose des données pour la prédiction des polymorphes de TiO_2). Récemment, un algorithme génétique a été ajouté dans GULP afin de générer des modèles de structure à partir de la seule connaissance des paramètres de maille et des atomes constitutifs [10] (mais il ne s'agit donc pas de prédiction), les meilleurs modèles produits sont ensuite relaxés par minimisation d'énergie de réseau (modèle de Born). Dans le logiciel G42, un concept de "panorama d'énergie" (energy landscape) des systèmes chimiques est développé par Schön et Jansen [11] pour la prédiction de structure. SPuDS, est spécialement dédié à la prédiction des structures de type perovskite [12]. La méthode AASBU (Automated Assembly of Secondary Building Units) est développée par Mellot-Draznieks *et al*. [13], appliquant la suite logicielle commerciale Cerius2 [14] et GULP dans une séquence de recuit simulé et de minimisation d'énergie pour lagrégation de motifs structuraux de base plus ou moins gros. Enfin, GRINSP [15] est le dernier né (2005) de ces logiciels, produit par le coordinateur du présent projet. GRINSP applique la connaissance des caractéristiques géométriques communes d'un groupe défini de structures cristallines (réseaux 3D N-connectés, avec N = 3, 4, 5, 6, et combinaisons binaires 3/4, 3/6, 4/6, etc), dans un algorithme de type Monte Carlo, permettant d'explorer le domaine des modèles possibles, rencontrant ceux qui sont connus (preuve d'efficacité - voir le tableau ci-dessous) et proposant des modèles hypothétiques à l'intérieur d'un intervalle donné de paramètres de maille. Avec GRINSP, la sélection d'un modèle se fait au regard d'une fonction de coût dépendant des différences pondérées entre les distances interatomiques idéales et calculées entre premiers voisins M-X, X-X et M-M pour des composés de formulation générale $M_uM'_vX_w$. Ces modèles peuvent exiger une optimisation ultérieure en appliquant, par exemple, les règles de lien de valence, mais dans la plupart des cas, les paramètres de maille hypothétiques et connus diffèrent de moins de 2% lorsque les composés correspondent à des réseaux de polyèdres réguliers (tétraèdres, octaèdres) connectés exclusivement par sommets.

Comparaison de paramètres de maille prédits (GRINSP) et observés pour quelques structures:

	Paramètres prédits (Å)				Paramètres observés (Å)		
	a	b	c	R(DLS)	a	b	c
Quartz	4.958	4.958	5.364	0.0006	4.912	4.912	5.404
Cristobalite	5.010	5.010	6.855	0.0010	4.969	4.969	6.926
Tridymite	5.048	5.048	8.382	0.0043	5.052	5.052	8.270
Keatite	7.525	7.525	9.066	0.0046	7.456	7.456	8.604
AHT (zéolithe)	15.722	9.372	8.430	0.0088	15.8	9.2	8.6
EDI (zéolithe)	6.921	6.921	6.410	0.0044	6.926	6.926	6.410
PHI (zéolithe)	9.993	13.897	13.877	0.0034	9.9	14.1	14.0
τ-AlF_3	10.210	10.210	7.241	0.0159	10.184	10.184	7.174
$Na_4Ca_4Al_7F_{33}$	10.876	10.876	10.876	0.0127	10.781	10.781	10.781
AlF_3-pyrochlore	9.667	9.667	9.667	0.0046	9.749	9.749	9.749

Le principal problème de ces prédictions est le temps de calcul. Les logiciels procédant par essai et erreur (Monte Carlo) sont adaptables facilement au calcul parallèle par grappes de processeurs ou par grilles d'ordinateurs sur Internet. Mais s'exécutant sur un PC monoprocesseur cadencé à 2GHz, le logiciel GRINSP examine en 24 heures une seule combinaison choisie d'éléments chimiques pour un seul groupe d'espace, dans une recherche au hasard de composition et de paramètres de maille (< 16 Å), de telle sorte qu'une exploration complète réclame 230 jours !

Enjeux - La prédiction des conditions de synthèse serait nécessaire au chimiste qui voudrait vérifier l'existence de ces structures hypothétiques. Au moins, si la composition prédite correspond à un système ternaire ou quaternaire, les méthodes classiques de synthèse dans l'état solide peuvent s'appliquer. Supposons une structure hypothétique prédite par GRINSP et possédant la formulation $[Ca_3Al_4F_{21}]^{3-}$, ceci suggère des essais de synthèse pour une composition précise: $M_3Ca_3Al_4F_{21}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Dans ce cas précis, les tests restent infructueux pour l'instant. Nous pouvons être certains que la plupart des prédictions seront vaines, jamais confirmées, parce qu'irréalistes ou parce que la synthèse d'une forme métastable pourrait dépendre d'un précurseur (organométallique, hydrate, amorphe) qui lui-même n'existerait pas encore. Le réseau structural de $[Ca_4Al_7F_{33}]^{4-}$ proposé par GRINSP, dans le tableau ci-dessus, existe vraiment avec la formulation $Na_4Ca_4Al_7F_{33}$. Même si nous devons attendre des dizaines d'années ou des siècles pour voir se confirmer certaines structures hypothétiques, il faut se rendre à l'évidence que le domaine de la prédiction de structure va représenter inévitablement une part importante et croissante du futur de la cristallographie et de la chimie. Maîtriser ce sujet (ce qui n'est pas vraiment pour demain) donne un avantage décisif évident dans de nombreuses directions de la recherche et développement des secteurs matériaux.

Références

[1] F. C. Hawthorne, *Acta Cryst.* **B50**, 481-510 (1994).
[2] C.R.A Catlow & G.D. Price, *Nature* **347**, 243-248 (1990).
[3] Computer Modelling in Inorganic Crystallography, C.R.A Catlow (ed), Academic Press, (1997).
[4] W.D.S. Motherwell et al., *Acta Cryst.* **B58**, 647-661 (2002).
[5] M.D. Foster & M.M.J. Treacy - Hypothetical Zeolites - http://www.hypotheticalzeolites.net/
[6] A. Le Bail - Predicted Crystallography Open Database - http://www.crystallography.net/pcod/
[7] M.C Payne et al., *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
[8] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, M. Causa and V. Saunders, CRYSTAL 88. Technical Report Program 577, Quantum chemistry program exchange, Bloomington, Indiana (1988).
[9] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 629-637 (1997). http://gulp.curtin.edu.au/
[10] S.M. Woodley, in: Application of Evolutionary Computation in Chemistry, R. L. Johnston (ed), Structure and bonding series, Springer-Verlag **110**, 95-102 (2004).
[11] J.C. Schön & M. Jansen, *Z. Krist.* **216**, 307-325; 361-383 (2001).
[12] M.W. Lufaso & P.M. Woodward, *Acta Cryst.* **B57**, 725-738 (2001).
[13] C. Mellot-Drazniek, J.M. Newsam, A.M. Gorman, C.M. Freeman & G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2270-2275 (2000).
[14] Cerius2, Version 4.2, Molecular Simulations Inc., Cambridge, UK, (2000).
[15] A. Le Bail, *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 389-395. http://www.cristal.org/grinsp/

Description du projet et résultats attendus :

Déroulement prévisionnel:

Développement algorithmique du logiciel GRINSP

Le travail principal correspond au développement du logiciel GRINSP et de logiciels satellites permettant l'automatisation des procédures d'identification de modèles et d'ajout dans la base de données PCOD. Rien ne permet de prétendre parvenir à coup sûr à une généralisation du procédé actuel de génération des structures candidates. Généraliser un algorithme de construction par seule mise en commun de sommets de polyèdres (logiciel GRINSP actuel) à une construction par mise en commun éventuellement de sommets, d'arêtes et de faces, dans des proportions non imposées (le processus aléatoire Monte Carlo devant se charger de tester toutes combinaisons) n'est pas du tout gagné d'avance.

Quelques points précis et particuliers du cahier des charges :
a - Etudes des possibilités de reconnaissance automatique d'un type structural, au moyen de descripteurs indépendants des paramètres de maille, groupes d'espace, types d'atomes. GRINSP utilise actuellement les "séquences de coordination" (CS) définies pour les zéolithes (nombres de cations dans les coquilles successives de nièmes voisins). Il n'y a pas eu de problème à étendre ce type d'empreinte digitale structurale aux modèles basés sur d'autres polyèdres que les tétraèdres, et cela fonctionne aussi très bien pour des combinaisons de 2 types de polyèdres différents (octaèdre/tétraèdre, etc). Mais Il reste à définir un protocole de calcul pour des connexions autres que par sommets de polyèdres. De plus, cette séquence de coordination ne suffit pas vraiment, dans la mesure où quelques zéolithes différentes présentent une CS identique jusqu'à la dixième coquille de voisins. Une réflexion approfondie est donc nécessaire sur ce thème des descripteurs structuraux.
b - Une fois choisi ou établi un mode de reconnaissance automatique d'un type structural, il faut l'appliquer à l'ensemble de la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). C'est déjà un travail colossal, entrepris par Bergerhoff et al. ayant revisité l'ICSD et l'ayant transformée en une nouvelle banque de données SICS (Standardized Inorganic Crystal Structures). Dans le cadre du projet SCIV, Il faut pouvoir préciser pour chaque structure prédite si elle correspond à un type structural déjà connu ou nouveau, ou nouveau mais déjà prédit pour d'autres combinaisons d'éléments chimiques.
c - Extension des capacités de GRINSP aux connexions de polyèdres autres que par sommets exclusifs (sommets et/ou arêtes et/ou faces).
d - Recherche de cavités ou tunnels à combler pour production de modèles électriquement neutres; optimisation de ces modèles par application des règles de lien de valence, minimisation d'énergie.
e - Extension des capacités aux compositions quaternaires, à des combinaisons de 3 types différents de polyèdres, à des polyèdres non réguliers, etc.

Explorations de domaines structuraux prometteurs

La structure type Perovskite ABO_3 est une des structures de base en cristallochimie. L'enchaînement des octaèdres de formulation $[MX_3]$ qui la constitue est le plus simple qui soit puisque les connections sont assurées par partage de l'ensemble des sommets (réseau 3D, N connecté avec N=6). Parmi les nombreuses propriétés de cette famille de composés, l'une d'entre elles est la capacité d'accepter des sous-stoechiométries plus ou moins importantes qui se traduisent (entre autres) par des lacunes sur le site anionique, conduisant à des formulations type $ABO_{3-\delta}$. Une exploration des modèles structuraux dérivés des perovskites par ordre de lacunes d'oxygène est déjà possible avec le logiciel GRINSP dans sa version actuelle par combinaison d'octaèdres et de pyramides à base carrée ou de bipyramides à base triangulaire.

La recherche de nouveaux matériaux conducteurs d'oxygène à basse température est un sujet d'actualité. En effet, ce type de matériau présente des applications potentielles particulièrement variées (piles à combustible, électrodes pour batteries, capteurs, catalyse, etc…). Afin d'optimiser ces matériaux présentant une conduction par oxygène élevée dès la température ambiante (dans un objectif d'application industrielle par exemple), il est indispensable de comprendre le mécanisme de cette conduction par transport d'ion. Pour ce faire, des études ont été menées sur des oxydes de structure type Brownmillerite. La structure de ces composés peut être décrite sur la base d'une Perovskite déficitaire, de formulation $A_mB_mO_{3m-1}$ avec ici, m = 2. La présence de lacunes d'oxygènes ordonnées conduit à la formation de tunnels 1D. Cette famille de composés est la seule connue à ce jour susceptible de montrer à température ambiante, une conduction anionique avec des taux de transport à l'échelle

stoechiométrique. L'intercalation électrochimique d'oxygène dans des composés $SrMO_{2.5}$ (M = Co, Fe) a été étudiée *in-situ* par diffraction des neutrons [1, 2]. Les résultats montrent l'existence de phases intermédiaires dans lesquelles les lacunes sont ordonnées, conduisant (pour M = Fe) à des stoechiométries de type $Sr_mFe_mO_{3m-1}$ avec m = 4 et 8 ($SrFeO_{2.75}$, $SrFeO_{2.875}$ [3]).

L'agencement des lacunes au sein de ces phases se fait tous les deux plans d'octaèdres. La mise en ordre éventuelle des atomes d'oxygène (donc des lacunes) génère des modifications structurales mineures par rapport à une structure Perovskite déficitaire. Ces modifications se traduisent par de très faibles réflexions de surstructure qu'il est délicat de caractériser et qui nécessite le recours quasi systématique à la diffraction des neutrons. Dans l'objectif de lister les possibilités d'agencement des lacunes en fonction de la stoechiométrie du composé étudié, l'aide du logiciel GRINSP est précieuse. En effet, plusieurs coordinations peuvent être envisagées pour les atomes M dans le plan lacunaire en fonction du taux d'oxygène inséré: tétraédrique (type Brownmillerite), plan carré (type $La_2NiO_{2.5}$), pyramidale à base carrée (type $CaMnO_{2.5+\delta}$). *A priori*, les connections sont assurées par mise en commun de chaque sommet du polyèdre. La prédiction de ces agencements est probablement l'un des outils les plus pertinents à l'heure actuelle pour appréhender correctement les difficultés structurales inhérentes à ce type de composés. C'est une étape clef dans la compréhension des mécanismes du processus de conduction par oxygène. Les premiers calculs réalisés sur ces phases avec GRINSP montrent des résultats très encourageant en ce qui concerne m=2. La structure Brownmillerite est prédite dans le groupe d'espace Pnma. Les paramètres de maille sont assez différents de ceux de la phase présente dans la base ICSD (jusqu'à 8%), mais le calcul favorise les polyèdres parfaits et cette version de GRINSP ne gère pas les contre ions (Ca^{2+}) pour assurer la neutralité électrique d'une part et l'occupation des cavités disponibles d'autre part.

Il semble donc que cet outils soit tout a fait pertinent pour des études visant à associer octaèdres et pyramides à base carrées ou plans carrés, lesquels sont attendus dans les phases intermédiaires d'oxydation de la Brownmillerite vers la Perowskite.

[1] R. Le Toquin, thesis work, University of Rennes (2003).
[2] R. Le Toquin, W. Paulus *et al*, JACS, in preparation.
[3] J. P. Hodges, S. Short, ; J. D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S. M. Mini, C. W. Kimball, J. Solid State Chem. **151**, 190-209 (2000).

Originalité et caractère ambitieux du projet

GRINSP dans sa forme actuelle est déjà susceptible de générer quelques dizaines de milliers de structures hypothétiques, si l'on étend la recherche systématiquement aux phases isostructurales par substitutions cationiques ou anioniques. D'ailleurs, pour accélérer cette exploration, un logiciel satellite (nommé GRINS) reprend une prédiction de GRINSP pour extrapoler les nouveaux paramètres de maille et les nouvelles positions atomiques après substitution. Etendre les possibilités jusqu'aux phases quaternaires et ne plus limiter les connexions à celles par sommets de polyèdres ouvre un champ immense probable de millions de structures... Il devient alors évident que le projet pêche par manque d'ambition sur le plan du recrutement, car il faudrait des centaines de personnes pour explorer systématiquement tous les champs possibles d'investigation. La base CSD est maintenue par une équipe d'une cinquantaine de personnes pour 40000 nouvelles entrées par an, soit 200 nouvelles données par jour ouvrable, environ. La base de données PCOD est alimentée actuellement à vitesse réduite : il faut 5 minutes au processus de décision, car aucune entrée n'est ajoutée à moins d'un examen visuel de la structure. Les 1500 structures (dont un millier de zéolithes) dans PCOD correspondent donc à 125 heures d'un travail qui serait extrêmement fastidieux si la découverte visuelle de la structure prédite ne l'agrémentait pas. Mais on comprend que les développements logiciels doivent s'orienter vers une automatisation fiable de la décision de reconnaissance d'un modèle de structure, et de son incorporation dans la base de données.

Résultats attendus

A longue échéance, PCOD doit fournir aux chimistes inorganiciens deux types d'aides:
- aide à la décision : que synthétiser, et pourquoi ?
- aide à la solution de structure : par identification au moyen de diagrammes de poudre hypothétiques, ou par d'autres propriétés calculées stockées dans la base de données (spectres IR et optiques par exemple)

A brève échéance, la constatation des difficultés à prédire des propriétés physiques de composés hypothétiques doit stimuler la recherche fondamentale pour progresser dans ce sens. L'ouverture d'une liste de discussion internationale est prévue sur cette question générale de la prédiction des structures.

Etat d'avancement en 2008 (1/3 de parcours)

La réalisation de ce projet est en cours, un peu moins vite que prévu, cependant. En effet, le projet prévoyait 9 années-chercheur, il s'en est écoulé 3, restent donc 6 ans à un chercheur pour le mener à bien. La banque de données PCOD affiche >110.000 prédictions en mars 2008 (60.000 en 2007). Ces données peuvent être utilisées pour identification (par comparaison de diagrammes de poudre au moyen de la base P2D2 (Predicted Powder Diffraction Database) dérivée de PCOD et s'insérant dans le logiciel de search-match EVA-Socabim-Bruker) ou prospective (classement par énergie des structures candidates, prédiction des propriétés physiques, tentative de synthèse). La plupart des développements annoncés ci-dessus pour le logiciel GRINSP ne sont pas encore totalement mis au point. Pour 2009, il est prévu une version utilisant le lien de valence comme fonction de coût et la fourniture de modèles tous électriquement neutres (par remplissage des cavités des réseaux 3D par des ions appropriés).

DATABASE

Free the Crystals!

This site is some crystallographers' answer to open-source software, providing an alternative for chemists and other researchers who can't afford the fees charged by suppliers of crystallographic data. Supervised by an international team of scientists, The Crystallography Open Database houses measurements for some 18,000 molecules, from superconducting materials to antibiotics. Visitors can scan the data, which were contributed by site users, for molecules sporting a specific combination of elements. The results appear as a standard "Crystallographic Information File" that includes atomic coordinates and the source of the measurements. A linked site furnishes predicted structures for more than 1500 compounds, such as boron-containing nanotubes (top image) and fluoroaluminate crystals.

www.crystallography.net

by the nonprofit National Alliance for Research on Schizophrenia and Depression and the U.S. National Institute of Mental Health, the diverse site is modeled on a meeting place for Alzheimer's researchers (www.alzforum.org). Features include a news section and interviews with scientists such as Robin Murray of the Institute of Psychiatry in London, who helped show that "obstetric events" such as premature birth boost the risk of schizophrenia. Visitors to the Idea Lab can bat around novel notions. Live chats with experts start next month, and a gene database is in the works.

www.schizophreniaforum.org

DATABASE

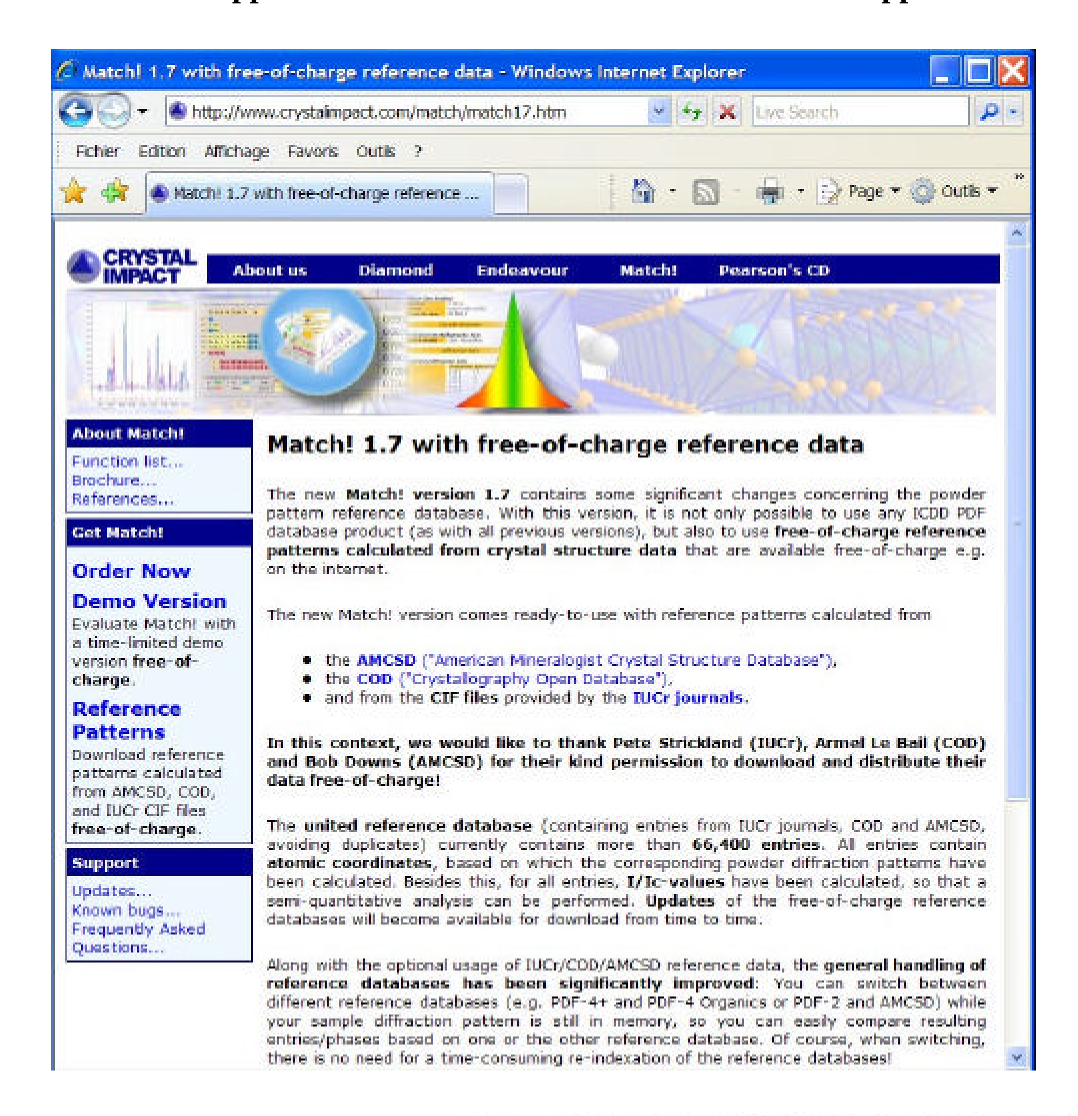
Dinosaur Name Game



Like the ancient beasts themselves, most of the names scientists have coined for dinosaurs over the last 2 centuries are defunct. At the new database TaxonSearch from paleontologist Paul Sereno of the University of Chicago, researchers can uncover which handles have survived and which have gone extinct as experts have refined taxonomies. Unlike other narrower references, the site focuses on taxonomic levels above the genus, and it will cover all archosaurs—the group that comprises dinosaurs and their kin—except for birds and crocodiles. Dig into the listings to find out who first named a group, its official definition, and its chronological range. For example, the name of the clade Ankylosauridae, to which the herbivore *Ankylosaurus* (above) belongs, dates back to 1908. And if a name has died out, you can learn why. Sereno has posted the first batch of 50 records and plans to add about 700 more within the next few weeks.

Send site suggestions to netwatch@aaas.org. Archive: www.sciencemag.org/netwatch

Des applications externes de COD et PCOD se développent :



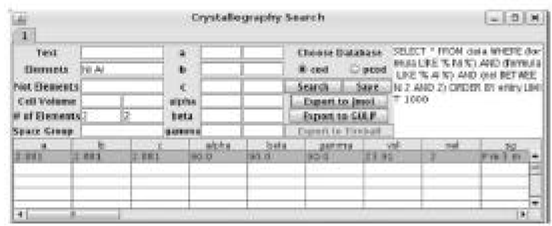


Figure 4
Example COD search for NiAl.

Figure 6
Example COD search for cuneane.

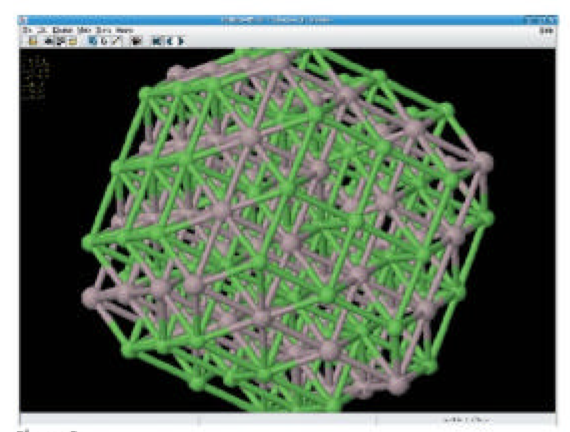


Figure 5
Visualization of NiAl in *Jmol*.

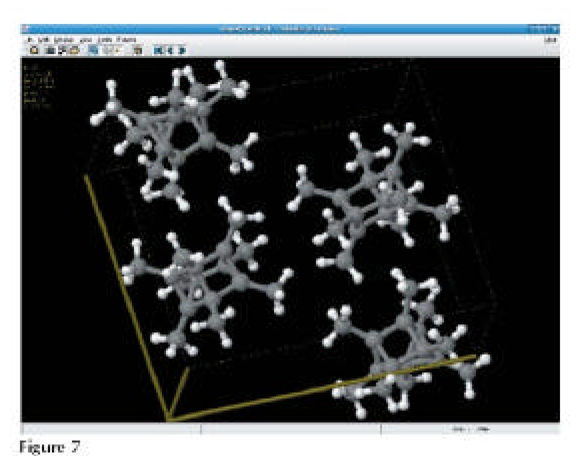


Figure 7
Visualization showing cuneane in *Jmol*.

3 - Activités d'enseignement

1 - Cours en présentiel :

De 15 à 20 heures de cours par an depuis 1992 et jusqu'en 2006 (arrêt total), au niveau Master 2 (méthodes avancées en diffraction de poudre).

2 - Encadrement de thèsards, post-doc, stagiaires (35 publications)

Stagiaire Master II : Massinissa Oumsalem (2005-2006)

Post-doc Capital Humain et Mobilité : Thomas Hansen (1994-1995)

"Barium-Oxomercurato(II)-Oxoruthenate(VI) $BaHgRuO_5$: A new Oxomercurate with a Cyclic Mercurate-Ruthenate Anion. High Pressure Synthesis and Ab Initio Structure Approach by X-Ray Powder Diffraction." Th. HANSEN, A. LE BAIL and Y. LALIGANT, *Materials Science Forum*, Vols **228-231**, 729-734 (1996).

"Synthesis and Structure Approach of Barium Oxomercurato(II)-Oxoruthenate(VI) $BaRuHgO_5$," T. HANSEN, A. LE BAIL and Y. LALIGANT, *J. Solid State Chem.* **120**, 223-230 (1995).

Stagiaire : Lotta Permer (1994-1995)

(6) "Structure of $FeVMoO_7$." A. LE BAIL, L. PERMER and Y. LALIGANT, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 883-892 (1995).

(8) "Crystal Structure of $Fe_4V_2Mo_3O_{20}$ determined from Conventional X-ray Powder Diffraction Data," Y. LALIGANT, L. PERMER and A. LE BAIL, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32, 325-334 (1995).

Stagiaire : Pedro Amoros - thésard espagnol (1988-1994)

(5) "*Ab initio* Crystal Structure Determination of $VO(H_2PO_2)_2.H_2O$ from X-ray and Neutron Powder Diffraction Data. A Monodimensional Vanadium(IV) Hypophosphite." A. LE BAIL, M.D. MARCOS and P. AMOROS, *Inorg. Chem.* **33**, 2607-2613 (1994).

(22) "Synthesis and Crystal Structure of a Tubular Hydroxyphosphite: $Zn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$", M.D. MARCOS, P. AMOROS and A. LE BAIL, *J. Solid State Chem.* **107**, 250-257 (1993).

(17) "Synthesis and crystal structure of α-$NH_4(VO_2)(HPO_4)$", P. AMOROS and A. LE BAIL, *J. Solid State Chem.* **97**, 283-291 (1992).

(11) "Layer structure of $[CoCl(H_2PO_2)].H_2O$". M.D. MARCOS, R. IBANEZ, P. AMOROS and A. LE BAIL, *Acta Cryst.* C47, 1152-1155 (1991).

(54) "Recent advances in the chemistry and properties of oxovanadium phosphates". D. BELTRAN-PORTER, A. BELTRAN-PORTER, P. AMOROS, R. IBANEZ, E. MARTINEZ, A. LE BAIL, G. FEREY, G. VILLENEUVE. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28, 131-161 (1991).

(11) "Synthesis and crystal structure of $Na_{1+x}V_4P_4O_{17}(OH)$ (x = 1.44)" A. LE BAIL, M. LEBLANC and P. AMOROS, *J. Solid State Chem.* 87, 178-185 (1990).

(40) "Structure of vanadyl hydrogenphosphate dihydrate α-$VO(HPO_4).2H_2O$ solved from X-ray and neutron powder diffraction". A. LE BAIL, G. FEREY, P. AMOROS and D. BELTRAN-PORTER, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26, 419-426 (1989).

(40) "Crystal structure of β-$VO(HPO_4).2H_2O$ solved from X-ray powder diffraction". A. LE BAIL, G. FEREY, P. AMOROS, D. BELTRAN-PORTER and G. VILLENEUVE, *J. Solid State Chem.* 79, 169-176 (1989).

(59) "Synthetic pathways to vanadyl phosphates". D. BELTRAN-PORTER, P. AMOROS, R. IBANEZ, E. MARTINEZ, A. BELTRAN-PORTER, A. LE BAIL, G. FEREY, G. VILLENEUVE, *Solid state Ionics*, 32/33, 57-69 (1989).

(25) "Crystal structure of $A(VO_2)(HPO_4)$, ($A=NH^{4+},K^+,Rb^+$) solved from X-ray powder diffraction". P. AMOROS, D. BELTRAN-PORTER, A. LE BAIL, G. FEREY and G. VILLENEUVE., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25, 599-607 (1988).

Thèsarde du Mans : Annie Hemon (1989-1993)

"Synthesis and Structure Approach of $K_3Ba_7Al_6F_{33}Cl_2$", A. LE BAIL, A. HEMON-RIBAUD and G. COURBION, *J. Solid State Chem.*, **107**, 234-244 (1993).

"Crystal Structure Approach of $KCaAl_2F_9$. A New Hexagonal-Tungsten-Bronze Related Structure", A. HEMON, A. LE BAIL and G. COURBION, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **30**, 415-426 (1993).

(8) "Synthesis and crystal structure of $NaSrAlF_6$". A. HEMON, A. LE BAIL and G. COURBION, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27, 905-912 (1990).

(8) "Crystal structure of $Na_3Sr_4Al_5F_{26}$". A. HEMON, A. LE BAIL and G. COURBION, *J. Solid State Chem.* 81, 299-304 (1989).

Thésard du Mans : Gao Youping (1989-1992)

(7) "Synthesis, X-ray single crystal structure determination and dehydration study of $BaZr_2F_{10}.2H_2O$ by X-ray powder Thermodiffractometry", Y. GAO, J. GUERY, A. LE BAIL and C. JACOBONI, *J. Solid State Chem.* **98**, 11-24 (1992).
(5) "Structure determination of $A_2NaAl_3F_{12}$ (A = K,Rb)." A. LE BAIL, Y. GAO, J.L. FOURQUET and C. JACOBONI, *Mat. res. Bull.* 25, 831-839 (1990).
(6) "Crystal structure of $Rb_2NaAl_6F_{21}$; a new term of the $A_2Na(Al_xF_{3x+1})_3$ family (A = Rb, Cs). A. LE BAIL, Y. GAO and C. JACOBONI, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26, 281-288 (1989).

Stagiaire - Thèsard espagnol - José Luis Pizarro Sanz (1991)

(13) "Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $Co_3(HPO_4)_2(OH)_2$ related to the mineral Lazulite". J.L. PIZARRO, G. VILLENEUVE, P. HAGENMULLER and A. LE BAIL**,** *J. Solid State Chem.* 92, 273-285 (1991).

Thésard de Limoges , Ali Abaouz (1990)

(11) "Defect structure of the orthorhombic anion-excess fluorite-related $SmF_{1.60}O_{0.70}$ phase". J.P. LAVAL, A. ABAOUZ, B. FRIT AND A. LE BAIL, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27, 545-555 (1990).
(28) "Short-range order in the anion-excess fluorite-related $Ca_{0.68}Ln_{0.32}F_{2.32}$ solid solutions: EXAFS study of the Ln^{3+} environment." J.P. LAVAL, A. ABAOUZ, B. FRIT and A. LE BAIL, *J. Solid State Chem.* 85, 133-143 (1990).

Thésarde du Mans, Marie-Ange Lafontaine (1990)

(10) "Structure determination of NiV_2O_6 from X-ray powder diffraction: a rutile-ramsdellite intergrowth". A. LE BAIL and M.A. LAFONTAINE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 27, 671-680 (1990).
(23) "Copper containing minerals: I. $Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$: the synthetic homologue of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations." M.A. LAFONTAINE, A. LE BAIL and G. FEREY, *J. Solid State Chem.* 85, 220-227 (1990).

Poste rouge CNRS, Marie-Carmen Moron - 1989

(8) "The crystal and molecular structures of $[Cr(NH_3)_6].[Ni(H_2O)_6].Cl_5.(NH_4Cl)_{0.5}$". M.C. MORON, A. LE BAIL and J. PONS, *J. Solid State Chem.* 88, 498-504 (1990).
(17) "$(NH_4)_2FeF_5$: crystal structures of its α and β forms." J.L. FOURQUET, A. LE BAIL, H. DUROY and M.C. MORON, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26, 435-443 (1989).

Diplôme de Recherche Scientifique - Pierre-Alain Gillet (1988-1989)

(11) "Li^+/H^+ topotactic exchange on $LiSbO_3$: The series $Li_{1+x}H_xSbO_3$ (0<x<1)." J.L. FOURQUET, P.A. GILLET and A. LE BAIL, *Mat. Res. Bull.* 24, 1207-1214 (1989).
"Li^+/H^+ topotactic exchange on beta-$Li_{(1-x)}Nb_{(1-x)}W_xO_3$ (0<x<0.5). The series $H_{(1-x)}Nb_{(1-x)}W_xO_3$. J.L. FOURQUET, P.A. GILLET and A. LE BAIL, *Mat. Res. Bull.* 23, 1253-1260 (1988).
(18) "$LiNbWO_6$: crystal structure of its two allotropic forms ". J.L. FOURQUET, A. LE BAIL and P.A. GILLET, *Mat. Res. Bull.* 23, 1163-1170 (1988).

Thésarde du Mans - Martine Rivière (1988)

(14) "Crystal structure and protonic conductivity of pyrochlore phases $Al_2[(OH)_{1-x}F_x]_6.H_2O$ and $Al_2[(OH)_{1-x}F_x]_6$ (x=0.5)." J.L. FOURQUET, M. RIVIERE, A. LE BAIL, M. NYGRENS and J. GRINS, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 25, 535-540 (1988).

Thèse d'Etat, Le Mans - Jean-Marc Grenèche (1988)

(15) "Structural aspects of amorphous iron (III) fluorides J.M. GRENECHE, A. LE BAIL, M. LEBLANC, A. MOSSET, F. VARRET, J. GALY and G. FEREY, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 21, 1351-1361 (1988).

Thèse d'Etat, Le Mans – Alain Gibaud (1987)

(8) "A premartensitic phase in $KAlF_4$: neutron and X-ray scattering evidences" A. GIBAUD, A. BULOU, A. LE BAIL, J. NOUET and C.M.E. ZEYEN, *J. Physique* 48, 1521-1532 (1987).

(15) "A re-investigation of the room-temperature phase of $KAlF_4$: evidence of antiphase domains" A. GIBAUD, A. LE BAIL and A. BULOU, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19, 4623-4633 (1986).

3 - Cours à distance : Diplôme d'niversité (D.U.) SDPD : http://sdpd.univ-lemans.fr/course/

Comptabilisé pour 5 heures équivalent-TD par étudiant, soit 49x5 = 245 heures sur 7 ans.

Liste nominative des étudiants inscrits au DU SDPD :

(Structure Determination by Powder Diffractometry)

Les diplômés sont marqués par (*)
Parvenue en 10ème semaine, mais ne souhaitant pas se soumettre à l'examen (**)

1999-2000

Nom	Prénom	Nationalité	
1- Aldred	Peter	Anglais	
2- Bae	Jong Sung	Coréen	
3- Brequel	Hervé	Français (Post-doc en Italie)	
4- Cordón Rodríguez	Ana María	Espagnole	
5- Lim	Woo-Taik	Coréen	
6- Mazumdar	Chandan	Indien (Post-doc en France)	(*)
7- Murphy	Sarah	Anglaise	
8- Raudsepp	Mati	Canadien	
9- Rey Rodriguez	Manuel	Espagnol	
10- Valor Reed	Alma	Cubaine (Post-doc au Mexique)	
11- Walker	Susan	Anglaise	(**)
12- Xia	Chang-Tai	Chinois (Post-doc au Chili)	(*)

2000-2001

Nom	Prénom	Nationalité	
13- Mastoraki	Irini	Grecque	
14- Johnsson	Mats	Suédois	
15- Sousa-Braga	Helena	Portugaise	(*)
16- Meshi	Louisa	Israélienne	(*)
17- Schauerte	Carsten	Allemand	
18- Mehta	Akash	Indien (Post-doc en Suisse)	

2001-2002

Nom	Prénom	Nationalité	
18- van Den Berghe	Sven	Belge	
20- Lindsjö	Martin	Suèdois	(*)
21- Barba	Luisa	Italiennne	
22- Osano	Yasuko	Japonais	
23- Dicks	Michael	USA	
24- Ouhenia	Salim	Algérien	

2002-2003

Nom	Prénom	Nationalité	
25- Lind	Cora	USA (&)	(*)
26- Hunting	Janet	USA (&)	
27- Yuan	Min	USA (&)	

28- Oertel	Catherine	USA (&)	
29- Bailey	Mark	USA (&)	(*)
30- Downie	Craig	USA (&)	
31- Songhak	Yoon	Coréen	(*)
32- Duarte	Carlos	Mexicain (%)	
33- Juan	Palafox	Mexicain (%)	

(&) : groupe de 6 étudiants de Cornell (tarif réduit : 1800 euros pour le groupe)
(%) : groupe de 2 inscrits mexicains de Sonora (tarif réduit)

2003-2004

Nom	Prénom	Nationalité	
34- Lancry	Eli	Israël	
35- Suescun	Leopoldo	Uruguay	(*)
36- Deza	Carpio	Pérou (#)	
37- Diaz	Rosado	Pérou (#)	
38- Rojas	Sanchez	Pérou (#)	
39- Comina	Bellido	Pérou (#)	
40- Aguilar	Lara	Pérou (#)	
41- Morales	Chinchay	Pérou (#)	

(#) : groupe de 6 étudiants de Lima (Universidad Nacional de Ingenieria).

2004-2005

Nom	Prénom	Nationalité	
42- Suescun	Leopoldo	Urugay	(*)
43- Jang	Serk-Won	Corée	
44- Liang	Zhen Hua	Chine	(*)
45- Omotoso	Dipo	Canada	
46- Petersen	Max	USA (Accelrys)	
47- Smirnova	Olga	Russie	

2005-2006

Nom	Prénom	Nationalité
48- Wilson	Siobhan	Canada
49- Laufek	Frantisek	République Tchèque

En février 2006, le contenu du cours a été rendu accessible librement sur l'Internet (http://sdpd.univ-lemans.fr/DU-SDPD/), les inscriptions sont closes. Les taux d'échec en EAD voisinent en général 80%, ce cours ne faisait pas exception.

2007 marquera la fin de mes contributions en matière d'enseignement, afin de libérer du temps pour la recherche dans le domaine de la prédiction de structure (l'ANR n'ayant pas sélectionné le projet SCIV en 2005, le CNRS n'ayant pas retenu la demande d'un post-doc, etc…).

4 -
Transfert technologique, relations industrielles et valorisation

Contrats

1995 : Contrat de 5000 US$ avec la société Procter & Gamble (New York) pour une détermination de structure sur poudre.
1997 : Contrat de 5000 US$ avec la société Hydro-Aluminum (Hollande) pour la détermination de structure de α-$NaCaAlF_6$
1999-2008 : Contrats pour recherches sur des composés pharmaceutiques divers, en particulier, analyses quantitatives de mélanges de variétés α et β de thalidomide par la méthode de Rietveld et diverses déterminations de structures sur poudre.
2000-2001 : Contrat de 20000 US$ avec la Compagnie Dupont de Nemours (Richard Harlow, USA) pour améliorer le logiciel ESPOIR de détermination de structure par diffractométrie des poudres (Monte Carlo, recuit simulé, localisation de molécules).

Banques de données (disponibles sur un serveur dans mon bureau http://sdpd.univ-lemans.fr/ ou bien sur http://www.crystallography.net/)

1992 : Création de SDPD-D (Structure Determination by Powder Diffractometry-Database)
2003-2008 : Organisation de la "Crystallography Open Database" (COD) : http://www.crystallography.net/ Prise de risque : lettre de menace reçue de l'ICDD, attaques diverses provenant des monopoles des banques de données CSD, ICSD.
2004-2008 : Organisation de la "Predicted Crystallography Open Database" (PCOD) : http://www.crystallography.net/pcod/
2007-2008 : Mise à disponibilité de la P2D2, base de données de > 100.000 diagrammes de diffraction de poudre calculés

Logiciels (derniers développés)

1999-2001 : programme ESPOIR (détermination de structure dans l'espace direct)
2002-2003 : programme McMaille (indexation de diagramme de poudre par méthode Monte Carlo).
2004-2008 : logiciel GRINSP (prédiction de structure cristalline)

5 -
Responsabilités collectives et management de la recherche

Comités de lecture

Journal of Applied Crystallography; Acta Crystallographica A, B, C, E; Zeitschrift für Kristallographie; Powder diffraction; Journal of Solid State Chemistry; Solid State Sciences.

Communauté scientifique internationale

A diverses reprises, membre de commissions de l'Union Internationale de Crystallographie (Crystallographic Computing Commission, etc). Plusieurs articles sollicités et parus dans les Newsletters de l'IUCr.

Membre du comité scientifique et de programme de quelques congrès et workshops en Egypte, Maroc, Algérie, dont ESCA-9 en Egypte, novembre-décembre 2004.

Instances d'évaluation

Section 33 - Université du Maine (membre suppléant jusqu'en 2006 inclus)

Management

-1990-1997: Créateur et responsable d'un thème de recherche reconnu au Laboratoire des fluorures. Ce thème n'a été présenté que dans un seul des rapports scientifiques du laboratoire : dissolution autoritaire, conséquence des restructurations forcées, passage obligé du nombre de thèmes de 6 à 3, élimination des thèmes horizontaux (multidisciplinaires) survivance des seuls thèmes verticaux (fluorures cristallins, verres fluorés, oxydes). Prise de risque ? Simple décapitation sur la place publique.
-2003-2007: Principal coordinateur du conseil d'administration de la COD (Crystallography Open Database: http://www.crystallography.net/) dont les membres actuels sont, par ordre alphabétique, Daniel Chateigner - France, Xiaolong Chen - Chine, Marco Ciriotti - Italie, Lachlan M.D. Cranswick - Canada, Robert T. Downs - USA, Saulius Grazulis - Lithuanie, Armel Le Bail - France, Luca Lutterotti - Italie, Yoshitaka Matsushita - Japon, Peter Moeck, USA, Miguel Quirós Olozábal - Espagne, Hareesh Rajan - Inde, Alexandre F.T. Yokochi - USA. Cette banque de données s'inscrit dans le courant "Open Data" visant à rendre accessibles les données cristallographique de petites molécules et composés inorganiques gratuitement sur le Web (ainsi qu'il est possible pour les protéines avec la base de données PDB). Les membres de la COD échangent des courriers sur une liste de discussion (CRYOD: http://fr.groups.yahoo.com/group/cryod/). Dernière action décidée : une pétition lancée en mai 2005, faveur de l'accès ouvert pour les coordonnées atomiques (http://www.crystallography.net/petition/), signée par plus de 1700 scientifiques intéressés. La direction de la COD a été transférée fin 2007 à Saulius Grazulis et les serveurs sont hébergés en Lithuanie. Je reste membre du conseil. Je m'occupe tout spécialement de la branche des structures prédites (PCOD).

6 - Mobilité

Interne

1974-1976 - Thèse de 3ème Cycle, Rennes. Prise de risque : DEA et thèse de cristallographie après une formation de géologue et minéralogiste.
1977-1981 : Séjour professionnel prolongé à l'étranger : maître assistant à l'Université d'Oran, Algérie. Prise de risque : retour de coopération incertain (départ comme non-titulaire).
1981 : Recrutement CNRS (chargé de recherche) au Mans. Prise de risque : il faut être fou pour accepter un poste dans un trou perdu comme Le Mans. Si les évaluateurs prennent en compte le contexte, parvenir à des résultats honorables dans une petite université de province est compliqué par la rareté des opportunités à saisir.

Externe

Pratiquée via l'Internet depuis 1993. A ce propos, l'Internet est un excellent moyen d'irrigation pour certains sujets de recherche méthodologiques (création et suivi de listes de discussion - "faire école" - ou de sites Web spécialisés).

Thématique

1976 : Elargissement des raies de disgrammes de diffraction (thèse de 3ème Cycle). Prise de risque : le sujet est bien loin de la paléontologie, de la sédimentologie, de la pétrologie, etc, etc, étudiées en licence et maîtrise de géologie.
1981 : Verres fluorés : approche de la structure par EXAFS et méthodes de diffraction (R.X., neutrons) (Thèse d'Etat). Prise de risque : à nouveau l'inconnu - synchrotron au Lure, neutrons à l'ILL.
1987 : Méthodes de détermination de structure *ab initio* par diffractométrie des poudres. Prise de risque : moins de 30 structures déterminées *ab initio* sur poudre à ce moment-là (entre 1948 et 1987), plus de 1000 aujourd'hui, la "méthode Le Bail", publiée en 1988 (sans ce nom évidemment, donné ultérieurement par des utilisateurs) n'y est pas pour rien.
2000-2008 : Méthodes Monte Carlo (logiciels ESPOIR, McMaille, GRINSP). Prise de risque : aucune garantie de succès pour un investissement en temps extrêmement considérable. Les articles sont signés d'un unique auteur, il n'y a aucune ambiguité.
2004-2008 : Prédiction de structures et propriétés cristallines. C'est un très gros virage thématique commencé fin 2003. C'est bel et bien l'avenir de la chimie du solide qui est concerné : être capable de prévision globale des structures et propriétés de tout ce qui est physiquement et chimiquement possible, afin de choisir les synthèses à réaliser en toute connaissance de cause (pour une application précise). La pertinence de l'objectif me parait totale: la fin des méthodes d'investigation qualifiées de "pêche à la ligne". Ce n'est pas pour tout de suite, naturellement, mais il faut s'y atteler dès maintenant. C'est un grand défi nécessitant une approche pluridisciplinaire. Malheureusement, le projet ANR-blanc déposé en 2005 n'a pas été retenu. Commentaire succinct du comité scientifique disciplinaire sur le projet n° NT05-3_41491: « **Les demandes en équipements informatiques ne sont guère convaincantes : il eut été sans doute plus judicieux de proposer l'acquisition d'une ferme de PC en un lieu unique, accessible depuis tous les laboratoires concernés. A quoi servent les 7 PC portables ? Le conseil scientifique n'a pas retenu votre demande en raison de sa qualité jugée moins bonne que celle des projets sélectionnés**. » Réponse à ces commentaires : une lecture complète du texte aurait mis en évidence qu'une ferme de PC était déjà installée au Mans par un des co-auteurs du projet (F. Calvayrac). Par ailleurs, les membres du conseil ne semblent pas savoir à quoi servent 7 PC prtables pour 7 chercheurs. Mes activités dépendent aujourd'hui de 6 PC plus ou moins agés, dont 2 portables (plutôt jetables pour les plus anciens), la moitié au bureau, le reste chez moi. Au moins je sais à quoi cela sert à un programmeur, développeur, concepteur d'algorithmes pour la cristallographie (etc) ! Sans eux, le contenu de ce rapport en eut été raccourci. Mes machines les plus performantes (3 core-duo à 2.4 GHz) calculent pratiquement en permanence.

7- Analyse des citations au Web of Knowledge

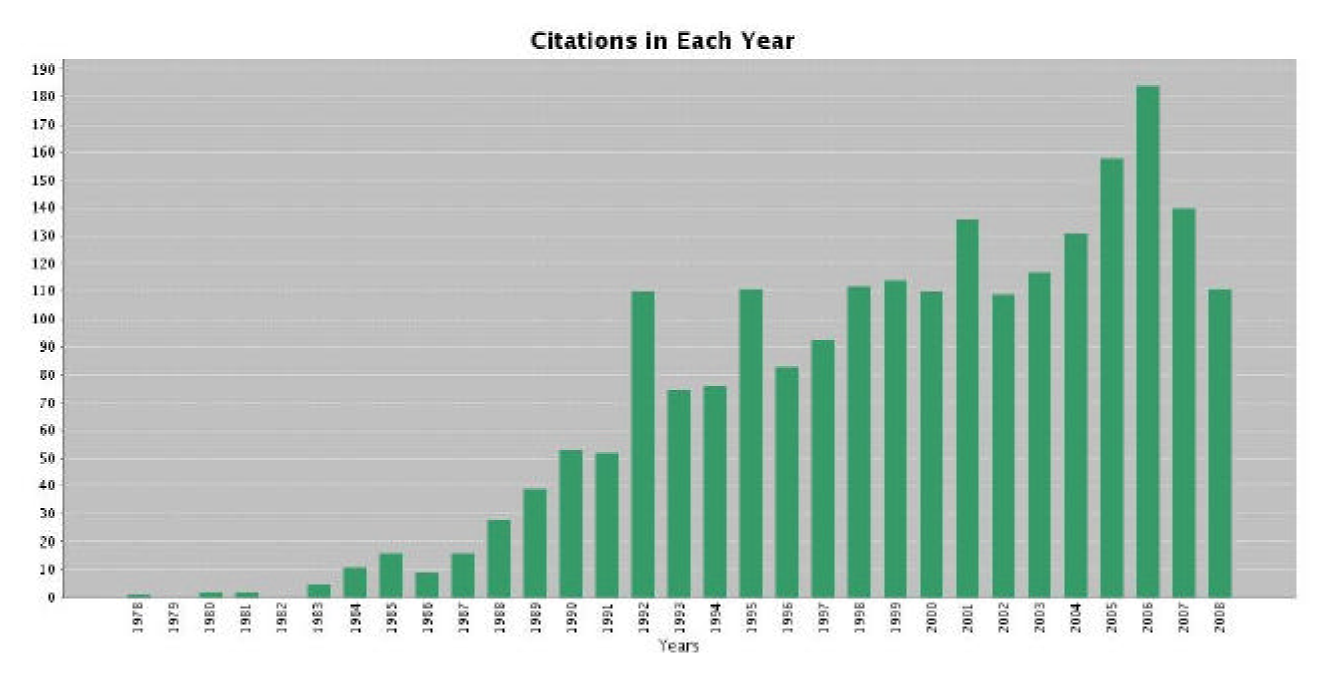
116 articles (153 en tenant compte des chapitres de livres et autres publications non comptabilisées par Thomson/Reuter/ISI) - voir Researcher ID : http://www.researcherid.com/rid/B-2880-2008
2203 citations de ces 116 papiers dans 1725 articles (hors auto-citations)
19 citations en moyenne par article
h-index = 23
article le plus cité : 755 fois

Liste des publications citées 23 fois ou plus (Nombre de citations en début de référence) :

755 - *Ab-initio* structure determination of $LiSbWO_6$ by X-Ray powder diffraction. A. Le Bail, H. Duroy and J.L. Fourquet, *Mat. Res. Bull*. **23**, 447-452 (1988).
84 - A new study of the structure of $LaNi_5D_{6.7}$ using a modified Rietveld method for the refinement of neutron powder diffraction data. C. Lartigue, A. Le Bail and A. Percheron-Guegan, *J. Less-Common Metals* **129**, 65-76 (1987).
64 - Crystal structure of the metastable form of aluminium trifluoride β-AlF_3 and the gallium and indium homologs. A. Le Bail, C. Jacoboni, M. Leblanc, R. De Pape, H. Duroy and J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **77**, 96-101 (1988).
60 - Synthetic pathways to vanadyl phosphates. D. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Beltran-Porter, A. Le Bail, G. Férey, G. Villeneuve, *Solid state Ionics*, **32/33**, 57-69 (1989).
59 - Recent advances in the chemistry and properties of oxovanadium phosphates. D. Beltan-Porter, A. Beltran-Porter, P. Amoros, R. Ibanez, E. Martinez, A. Le Bail, G. Férey, G. Villeneuve. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 131-161 (1991).
46 - The room-temperature crystallisation of a one-dimensional gallium fluorophosphate, $Ga(HPO_4)_2F$• $H_3N(CH_2)_3NH_3$• $2H_2O$, a precursor to three-dimensional microporous gallium fluorophosphates, Walton, RI, Millange, F, Le Bail, A, Loiseau, T, Serre, C, O'Hare, D, Ferey, G, *Chem. Comm.*, 203-204 (2000).
41 - Structure of vanadyl hydrogenphosphate dihydrate α-$VO(HPO_4).2H_2O$ solved from X-ray and neutron powder diffraction. A. Le Bail, G. Férey, P. Amoros and D. Beltran-Porter, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 419-426 (1989).
40 - Crystal structure of β-$VO(HPO_4).2H_2O$ solved from X-ray powder diffraction. A. Le Bail, G. Férey, P. Amoros, D. Beltran-Porter and G. Villeneuve, *J. Solid State Chem.* **79**, 169-176 (1989).
38 - Extracting structure factors from powder diffraction data by iterating full pattern profile fitting, A. Le Bail, *NIST Special Publication* **846** , 213 (1992).
35 - Structure of Zeolitic $K_2TiSi_3O_9$•H_2O Determined ab initio from Powder Diffraction Data. M.S. Dadachov and A. Le Bail, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34**, 381-390 (1997).
35 - Modelling the Silica Glass Structure by the Rietveld Method. A. Le Bail, *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 39-42 (1995).
34 - Fluoride glasses of 3d transition metals. C. Jacoboni, A. Le Bail et R. De Pape, *Glass Technology* **24**, 164-167 (1983).
33 - Short-range order in the anion-excess fluorite-related $Ca_{0.68}Ln_{0.32}F_{2.32}$ solid solutions: EXAFS study of the Ln^{3+} environment. J.P. Laval, A. Abaouz, B. Frit and A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **85**, 133-143 (1990).
30 - Synthesis and Crystal Structure of a Tubular Hydroxyphosphite: $Zn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$, M.D. Marcos, P. Amoros and A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **107**, 250-257 (1993).
29 - Smoothing and validity of crystallite-size distributions from X-ray line-profile analysis. A. Le Bail et D. Louër, *J. Appl. Cryst*. **11**, 50-55 (1978).
26 - β-Ba_3AlF_9, a Complex Structure Determined from Conventional X-Ray Powder Diffraction, A. Le Bail, *J. Solid State Chem.*, **103**, 287-291 (1993).
26 - Copper containing minerals: I. $Cu_3V_2O_7(OH)_2.2H_2O$: the synthetic homologue of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations. M.A. Lafontaine, A. Le Bail and G. Férey, *J. Solid State Chem.* **85**, 220-227 (1990).
26 - Crystal structure of $A(VO_2)(HPO_4)$, ($A=NH^{4+},K^+,Rb^+$) solved from X-ray powder diffraction. P. Amoros, D. Beltran-Porter, A. Le Bail, G. Férey and G. Villeneuve, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **25**, 599-607 (1988).
24 - *t*-AlF_3: Crystal structure determination from X-ray powder diffraction data. A new MX_3 corner-sharing octahedra 3D network. A. Le Bail, J.L. Fourquet and U. Bentrup, *J. Solid State Chem.* **100**, 151-159 (1992).
23 - Ordered Pd^{2+}-Cu^{2+} substitution in 1.2.3. superconductor : the oxide $YBa_2Cu_{(3-x)}Pd_xO_y$ ($x = 0.5$) with Pd^{2+} in square planar coordination. G. Férey, A. Le Bail, Y. Laligant, M. Hervieu, B. Raveau, A. Sulpice and R. Tournier, *J. Solid State Chem.* **73**, 610-614 (1988).
23 - Structure determination of $NaPbFe_2F_9$ by X-ray powder diffraction. A. Le Bail, *J. Solid State Chem.* **83**, 267-271 (1989).
23 - Ordre local dans quelques verres fluorés du système PbF_2-$M^{II}F_2$-$M^{III}F_3$ par E.X.A.F.S. A. Le Bail, C. Jacoboni et R. De Pape, *J. Solid State Chem.* **52**, 32-44 (1984).

23 - Structure determination of β and γ-$BaAlF_5$ by X-ray and neutron powder diffraction. A model for the α→β↔γ transitions. A. Le Bail, G. Ferey, A.-M. Mercier, A. De Kozak and M. Samouël, *J. Solid State Chem.* **89**, 282-291 (1990).

Pas encore de déclin décelable sur ce graphique du nombre de citations par an :



Analyse des 1725 articles citant les miens (auto-citations exclues) :

Par journaux:

Field: Source Title	Record Count	% of 1725	Bar Ch
JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY	151	8.7536 %	
JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY	99	5.7391 %	
INORGANIC CHEMISTRY	88	5.1014 %	
CHEMISTRY OF MATERIALS	80	4.6377 %	
PHYSICAL REVIEW B	52	3.0145 %	
JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY	50	2.8986 %	
JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER	49	2.8406 %	
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS	47	2.7246 %	
ZEITSCHRIFT FUR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE	41	2.3768 %	
ZEITSCHRIFT FUR KRISTALLOGRAPHIE	40	2.3188 %	
ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE	36	2.0870 %	
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY	35	2.0290 %	
MATERIALS RESEARCH BULLETIN	29	1.6812 %	
ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION C-CRYSTAL STRUCTURE COMMUNICATIONS	27	1.5652 %	
EUROPEAN JOURNAL OF SOLID STATE AND INORGANIC CHEMISTRY	27	1.5652 %	
POWDER DIFFRACTION	27	1.5652 %	
SOLID STATE SCIENCES	26	1.5072 %	
JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY	25	1.4493 %	
JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS	25	1.4493 %	
JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS	20	1.1594 %	
CHEMICAL COMMUNICATIONS	19	1.1014 %	
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B	19	1.1014 %	
ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION	16	0.9275 %	
SOLID STATE IONICS	16	0.9275 %	
MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS	15	0.8696 %	
JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-DALTON TRANSACTIONS	14	0.8116 %	
ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION A	13	0.7536 %	
AMERICAN MINERALOGIST	13	0.7536 %	

Cité principalement par qui ?

Field: Author	Record Count	% of 1725	Bar Chart
DINNEBIER, RE	42	2.4348 %	
LOUER, D	38	2.2029 %	
JANSEN, M	36	2.0870 %	
FEREY, G	33	1.9130 %	
GIACOVAZZO, C	32	1.8551 %	
ALTOMARE, A	31	1.7971 %	
BUZARE, JY	26	1.5072 %	
FITCH, AN	25	1.4493 %	
STEPHENS, PW	25	1.4493 %	
MOLITERNI, AGG	24	1.3913 %	
RIZZI, R	23	1.3333 %	
KEMNITZ, E	21	1.2174 %	
LEGEIN, C	21	1.2174 %	
RAO, CNR	20	1.1594 %	
ZUBIETA, J	20	1.1594 %	
AMOROS, P	19	1.1014 %	
CLEARFIELD, A	19	1.1014 %	
GUAGLIARDI, A	19	1.1014 %	
HARRIS, KDM	19	1.1014 %	
JACOBONI, C	19	1.1014 %	
DINNEBIER, R	18	1.0435 %	
ARRIORTUA, MI	17	0.9855 %	
LIGHTFOOT, P	17	0.9855 %	
ROJO, T	17	0.9855 %	
MESA, JL	16	0.9275 %	
PIZARRO, JL	16	0.9275 %	
SILLY, G	16	0.9275 %	
HARRISON, WTA	15	0.8696 %	
ROCHA, J	15	0.8696 %	

Cité principalement dans quel pays ?

Field: Country/Territory	Record Count	% of 1725	Bar Chart
FRANCE	460	26.6667 %	
USA	343	19.8841 %	
GERMANY	222	12.8696 %	
ENGLAND	166	9.6232 %	
SPAIN	150	8.6957 %	
ITALY	124	7.1884 %	
JAPAN	112	6.4928 %	
PEOPLES R CHINA	77	4.4638 %	
RUSSIA	75	4.3478 %	
INDIA	59	3.4203 %	
SCOTLAND	51	2.9565 %	
SWITZERLAND	45	2.6087 %	
AUSTRALIA	36	2.0870 %	
CANADA	28	1.6232 %	
PORTUGAL	24	1.3913 %	
POLAND	23	1.3333 %	
AUSTRIA	21	1.2174 %	
NETHERLANDS	20	1.1594 %	
SWEDEN	19	1.1014 %	
HUNGARY	17	0.9855 %	
NORWAY	16	0.9275 %	
SOUTH KOREA	14	0.8116 %	
TUNISIA	13	0.7536 %	
VENEZUELA	13	0.7536 %	
BELGIUM	11	0.6377 %	
ARGENTINA	10	0.5797 %	
TAIWAN	10	0.5797 %	
USSR	10	0.5797 %	
BRAZIL	9	0.5217 %	
DENMARK	9	0.5217 %	

Quelles institutions ?

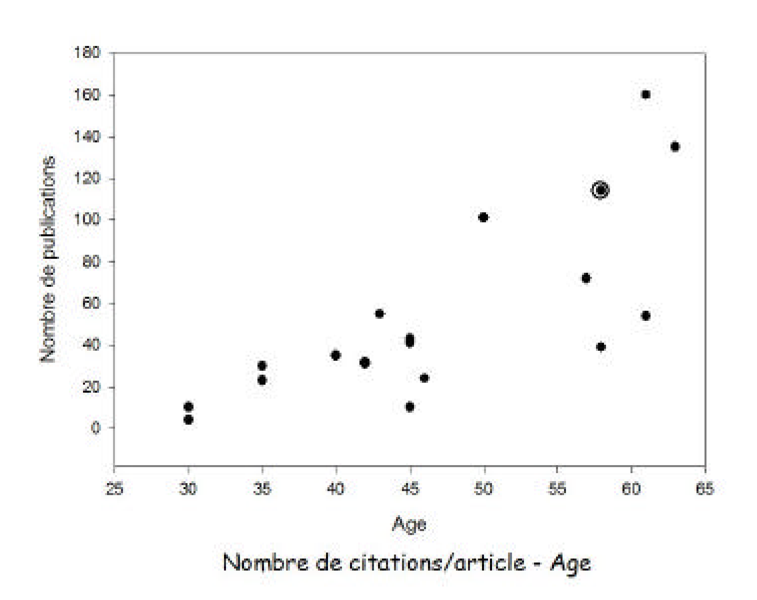
Field: Institution Name	Record Count	% of 1725	Bar Chart
UNIV MAINE	111	6.4348 %	
EUROPEAN SYNCHROTRON RADIAT FACIL	59	3.4203 %	
CNRS	48	2.7826 %	
UNIV RENNES 1	48	2.7826 %	
BROOKHAVEN NATL LAB	47	2.7246 %	
SUNY STONY BROOK	47	2.7246 %	
RUSSIAN ACAD SCI	37	2.1449 %	
UNIV VALENCIA	34	1.9710 %	
RUTHERFORD APPLETON LAB	32	1.8551 %	
CNR	29	1.6812 %	
UNIV PARIS 06	29	1.6812 %	
INDIAN INST SCI	28	1.6232 %	
MAX PLANCK INST SOLID STATE RES	28	1.6232 %	
UNIV ST ANDREWS	28	1.6232 %	
UNIV BORDEAUX 1	27	1.5652 %	
MAX PLANCK INST FESTKORPERFORSCH	25	1.4493 %	
UNIV BARI	25	1.4493 %	
UNIV PAIS VASCO	25	1.4493 %	
CHINESE ACAD SCI	24	1.3913 %	
UNIV BAYREUTH	24	1.3913 %	
JAWAHARLAL NEHRU CTR ADV SCI RES	22	1.2754 %	
HUMBOLDT UNIV	21	1.2174 %	
UNIV AVEIRO	21	1.2174 %	
UNIV MILAN	21	1.2174 %	
CSIC	20	1.1594 %	
SYRACUSE UNIV	20	1.1594 %	
TEXAS A&M UNIV	20	1.1594 %	
UNIV OXFORD	20	1.1594 %	
ARGONNE NATL LAB	19	1.1014 %	
UNIV TRENT	19	1.1014 %	

Comparaison de "performance" au sein du LdOF

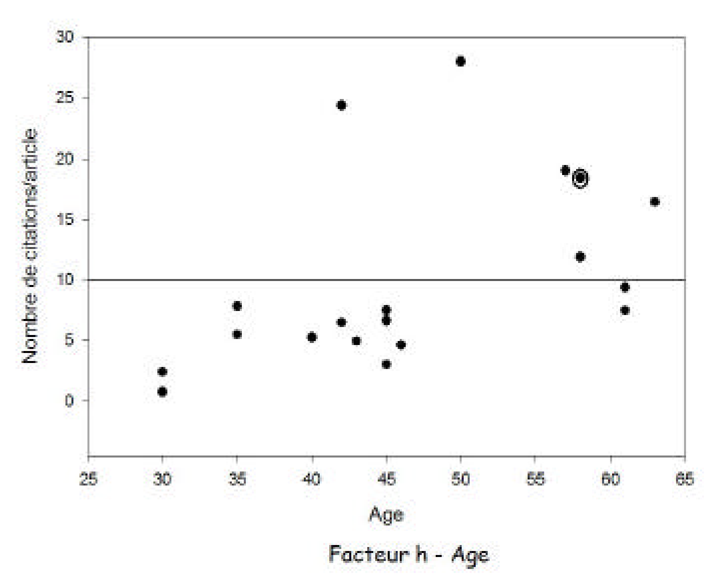
(étude sur le Web of Knowledge menée par la directrice pour les 18 membres du LdOF)

Nombre de publications en fonction de l'âge, **les trois plus âgés étant tous PR1 depuis longtemps** :

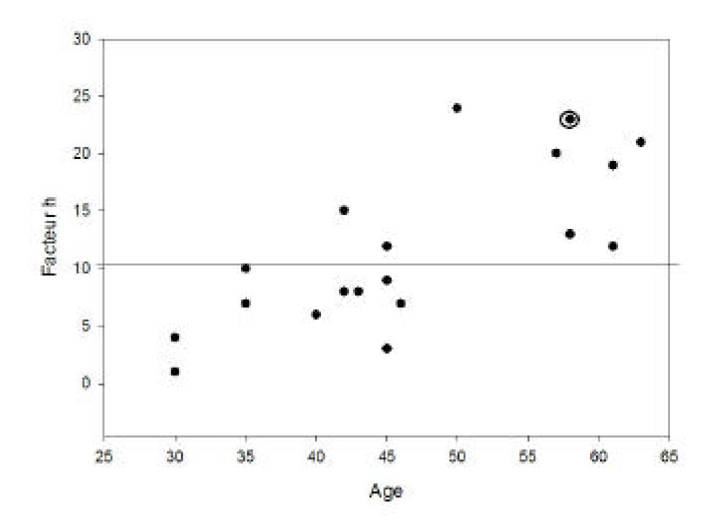
(position marquée par le point encerclé).

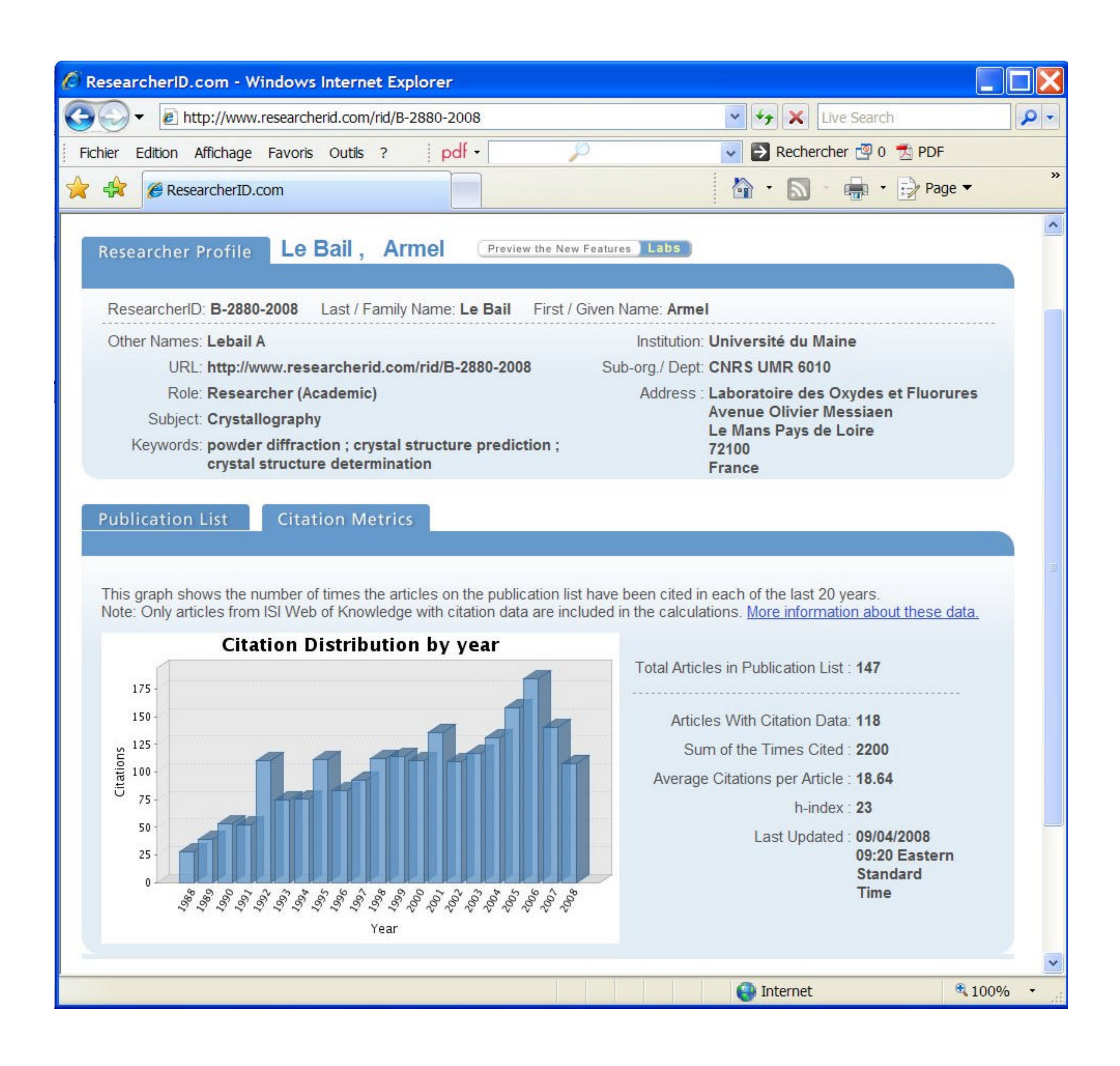


Nombre de citations par article, en fonction de l'âge :



Index de Hirsch en fonction de l'âge :




ResearcherID.com - Windows Internet Explorer
http://www.researcherid.com/rid/B-2880-2008
Fichier Edition Affichage Favoris Outils ?
Researcher Profile
Le Bail , Armel
Preview the New Features Labs
ResearcherID: B-2880-2008 Last / Family Name: Le Bail First / Given Name: Armel
Other Names: Lebail A
URL: http://www.researcherid.com/rid/B-2880-2008
Role: Researcher (Academic)
Subject: Crystallography
Keywords: powder diffraction ; crystal structure prediction ; crystal structure determination
Institution: Université du Maine
Sub-org./ Dept: CNRS UMR 6010
Address : Laboratoire des Oxydes et Fluorures Avenue Olivier Messiaen Le Mans Pays de Loire 72100 France
Publication List
Citation Metrics
This graph shows the number of times the articles on the publication list have been cited in each of the last 20 years.
Note: Only articles from ISI Web of Knowledge with citation data are included in the calculations. More information about these data.
Citation Distribution by year
Citations
Year
Total Articles in Publication List : 147
Articles With Citation Data: 118
Sum of the Times Cited : 2200
Average Citations per Article : 18.64
h-index : 23
Last Updated : 09/04/2008 09:20 Eastern Standard Time
Internet
100%